M16033

291

22900379632

CHECKED.

Die

gerichtlich-chemische Ermittelung

von

Giften

in

2187

Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc.

von

Dr. Georg Dragendorff,
ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat.

CHEMICAL SOCIETY
BURLINGTON HOUSE, W.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

St. Petersburg, 1868.
Verlag der Kaiserlichen Hofbuchhandlung H. Schmitzdorff.
(Karl Röttger.)

Das Uebersetzungsrecht wird vorbehalten.

WELLCOME HISTORICAL MEDICAL LIBRARY

M16-33

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No.

Vorrede.

In vielen Staaten und auch in Russland überträgt das Gesetz die Ausführung solcher chemischen Untersuchungen, welche zum Nachweis einer stattgehabten Vergiftung dienen sollen, dem Apotheker. Wenn bis zu diesem Augenblicke bei uns eine gesetzliche Vorschrift besteht, welche den Gang derartiger Untersuchungen vorzeichnet, demselben aber auch zugleich enge Grenzen stellt, so wird jeder Sachverständige zugeben, dass jene Vorschrift ebenso wenig dem praktischen Bedürfnisse genügt, als sie dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entspricht. Eine Beseitigung der bestehenden Vorschriften ist dringend zu wünschen, das Verlangen unserer Pharmaceuten, den Anforderungen nachzukommen, die der Staat in Wahrheit an sie stellen kann, berechtigt. Ich wünschte, meinen Schülern und Freunden aus dem Apothekerstande bei letzterem Streben einen Wegweiser anzubieten.

Es ist meine Aufgabe gewesen, die wichtigeren Methoden, welche die Wissenschaft gegenwärtig zur Abscheidung und Nachweisung eines Giftes bietet, zusammenzustellen, ihre Vorzüge und Mängel, namentlich den Grad ihrer Zuverlässigkeit, so wie sie beim praktischen Gebrauche erkannt wurden, anzudeuten. Freilich liegen in den Anleitungen Schneider's, Otto's, Duflos' und namentlich auch in dem „Handbuche der Toxicologie" von Th. und A. Husemann vortreffliche, diesem Gegenstande gewidmete Arbeiten vor; indessen möge mein Wunsch, einzelne, erst neuerdings in Zeitschriften niedergelegte Erfahrungen zugänglich, die Resultate meiner eigenen Untersuchungen nutzbar zu machen, das Erscheinen dieser Arbeit rechtfertigen.

Ich bin principiell gegen jeden gesetzlichen Zwang hinsichtlich der Wege, welche zur Ermittelung eines Giftes eingeschlagen wer-

den sollen. Eben desshalb verwahre ich mich gegen die Annahme, als wollte ich ein Schema aufstellen, dem der Expert blindlings folgen solle. Es ist mir gewiss darum zu thun, den Leser zum Prüfen der bezüglichen Fragen aufzufordern und ihm nur die Auswahl der Methode, die Verfolgung des gewählten Weges zu erleichtern. Nur in letzterem Sinne wünsche ich die zugesetzten Quellenangaben aufgefasst zu sehen.

Besonderes Gewicht habe ich darauf gelegt, dem chemischen Experten die Ausnutzung seiner gewonnenen Resultate zu erleichtern, überhaupt anzudeuten, wie weit er dieselben verwerthen darf. Vielleicht, dass Mancher die Function, welche ich dem Chemiker einräume, zu eng begrenzt findet. Mir schien es aber wichtig, ihn vor den Einwürfen und Angriffen sicher zu stellen, die eine geschickte Vertheidigung nur zu oft gegen das von ihm abgegebene Gutachten erhebt. Es scheint mir das, namentlich im augenblicklichen Zeitpunkte, bei den Veränderungen, welche unsere Gerichtspflege erfahren hat, nicht überflüssig zu sein. Jede Competenzübertretung, welche sich der Chemiker zu Schulden kommen lässt, kann zum Angriffspunkt werden, von wo aus auch die berechtigten Schlüsse, die er gezogen hat, verdächtigt und in den Augen Derer, die schliesslich das Urtheil fällen sollen, entwerthet werden.

Da ich dieses zu praktischem Gebrauche bestimmte Buch vorzugsweise für Apotheker und Aerzte geschrieben habe, durfte ich die Grundbegriffe der Chemie und Toxicologie als bekannt voraussetzen. Ich habe absichtlich alle theoretischen Erörterungen vermieden. Ebenso durfte ich eine genügende Bekanntschaft mit den Grundsätzen und Manipulationen der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse erwarten. Es wurden desshalb weniger die Methoden berücksichtigt, die zur Erkennung eines rein vorliegenden Stoffes führen, als diejenigen, welche den Zweck haben, einen in kleiner Menge vorhandenen giftigen Stoff aus grossen Mengen fremder, namentlich organischer Gemische, abzuscheiden und seine Natur zu ermitteln. Ich habe mich bemüht, hier namentlich auf complicirtere Fälle einzugehen, besonders auf die Frage, wie mehrere neben einander vorhandene Gifte zu sondern sind. Soweit möglich, habe ich auch die Frage ins Auge gefasst, wie die Menge eines im Untersuchungsobjecte vorliegenden Giftes ermittelt werden kann, habe aber nur diejenigen Wege berücksichtigt, die nach meiner An-

sicht gerade für diese Untersuchungen passen. Diejenigen, welche weitere Belehrung suchen, verweise ich auf die analytischen Werke von H. Rose, Fresenius, Sonnenschein, Will u. A.

Hie und da war ich bemüht, einen Gang aufzustellen, durch dessen Befolgung man zur Abscheidung und zur Erkennung mehrerer neben einander vorhandener Gifte gelangen kann. Ich wünsche indessen, diesen Theil meiner Arbeit nur als Versuch aufgefasst zu sehen. So unläugbar die Wichtigkeit einer derartigen Anleitung ist, so wenig kann zugestanden werden, dass die wissenschaftlichen Grundlagen zu einer solchen vollständig herbeigeschafft wären. Vielleicht trägt mein Versuch dazu bei, auch die Thätigkeit anderer Fachgenossen diesem Theile der Wissenschaft zuzuwenden.

Die Wirkungsweise der einzelnen Gifte glaubte ich nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, war indessen weit davon entfernt, ein erschöpfendes Bild derselben geben zu wollen. Hier kann ich nicht läugnen, dass es mir schwer geworden, die rechte Grenze zu wählen. In der Regel habe ich besonders diejenigen Symptome angedeutet, die auch nach dem Tode noch eine Zeitlang sichtbar bleiben. Etwas eingehender habe ich Umstände berührt, die über die Vertheilung des Giftes im Körper höherer Thiere ermittelt worden sind, die also eine Antwort auf die Frage gestatten, in welchem Körpertheile bei geschehener Vergiftung der Stoff angetroffen wird. Dass es bei Untersuchung Vergifteter nicht nur darauf ankommt, das Vorhandensein eines schädlichen Stoffes im Inhalte des Darmtractus darzuthun, sondern dass womöglich auch versucht werden muss, Resorption desselben schädlichen Stoffes oder seiner nächsten Zersetzungsproducte nachzuweisen, darüber wird wohl augenblicklich kaum ein Zweifel bestehen.

Wir entbehren zur Erkennung einzelner Gifte bisher der charakteristischen chemischen Reactionen. Um sie als Das darzuthun, was sie sind, bedürfen wir physiologischer Experimente, die besser vom Mediciner, als vom Chemiker angestellt werden. Ich habe mich durch diesen Umstand von einer Besprechung solcher Gifte nicht abhalten lassen; haben wir doch auch für diese die Aufgabe, sie so weit zu isoliren, dass der Mediciner sie zu seinen Versuchen anwenden kann. Dagegen bin ich auf die Ausführung des physiologischen Experimentes, für die ich eine Anleitung weder geben kann noch will, nicht oder nur oberflächlich eingegangen.

Wenn ich in einer Einleituug die wichtigeren allgemeinen Gesichtspunkte, die für Anstellung gerichtlich-chemischer Untersuchungen gelten, kurz vorgeführt habe, so habe ich mich doch gescheut, diesen Abschnitt zu weit auszudehnen.

Mit Dank habe ich anzuerkennen, dass die Verlagsbuchhandlungen der Herren Felix und Vieweg die Benutzung einiger Abbildungen gestatteten, welche den in ihrem Verlage erschienenen Werken von Berg, Fresenius und Otto zur Zierde gereichen. Wenn ich die Anzahl der Holzschnitte nicht auch durch Abbildung von einzelnen Giften, wie sie sich unter dem Mikroskope darstellen, vermehrt habe, so soll damit nicht gesagt sein, dass ich die auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten Guy's, Helwig's, Ehrhard's u. A. unterschätze. Wohl aber bin ich der Ansicht, dass der chemische Expert, falls er das mikroskopische Verhalten eines Giftes zur Diagnose desselben verwerthen will, durchaus selbst die von den genannten Autoren angestellten Arbeiten wiederholen und sich so aus zuverlässigem Material die Vergleichsobjecte verschaffen muss, welche seine Resultate viel sicherer machen werden, als die besten Abbildungen.

Weite Entfernung und mangelhafte Postverbindung mit dem Druckorte hatten eine äusserst langsame Ausführung des Druckes zur Folge. Es mag dies erklären, warum einige neuere Arbeiten, z. B. Husemann's und Werber's Abhandlungen über Nitroglycerin, Marmé's Mittheilungen über Thallium, Fresenius' Mittheilungen über Arsen, Guy's und des Verf. eigene Erfahrungen über Morphin und andere Alkaloide im Texte nicht mehr berücksichtigt werden konnten.

Dorpat, im März 1868.

Der Verfasser.

Inhalt.

		Seite
Einleitung		1
I. Allgemeine Regeln		1
Zweck gerichtlich-chemischer Untersuchungen	§. 1.	1
Objecte derselben	§. 2.	1
Versendung und Aufbewahrung derselben	§. 3.	1
Zeugen bei Anstellung der Untersuchung	§. 4.	2
Protokoll und Corpus delicti	§. 5.	3
Superrevision	§. 6.	3
Objecte bei Untersuchung von Leichen	§. 7.	4
Cautelen bei Untersuchung exhumirter Leichen	§. 8.	4
Eintheilung der Objecte zu den verschiedenen Proben	§. 9.	4
Kann der Expert Einsicht in die Acten verlangen?	§. 10.	5
Fragen, die der Expert beantworten kann	§. 11.	5
Werth der gerichtlich-chemischen Analyse für d. Richter	§. 12.	6
Meth. zur Untersuchung auf Gifte	§. 13.	8
Gesichtspunkte bei Auswahl der Methoden	§. 14.	8
II. Reagentien.		13
Prüfung der wichtigeren derselben	§. 15.	13
Filtrirpapier	§. 16.	18
Specieller Theil.		19
A. Vorproben		19
Beschreibung derselben	§. 17.	19
Ausnutzung derselben	§. 18.	24
Welche Stoffe sind nach dem Ausfall derselben zu berücksichtigen?	§. 19.	24
B. Verfahren zur Abscheidung und Erkennung der einzelnen Gifte		25
I. Gifte aus der Zahl der schweren Metalle.		25
Allgemeines		25
Ueber die Wirkung	§. 20.	25
Ueber die Abscheidung	§. 21.	26

		Seite
Zerstörung organischer Beimengungen		26
Methoden dazu	§. 22	26
Abscheidung aus der Lösung		35
Allgemeines darüber	§. 23.	35
Fällung durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung	§. 24.	36
Fällung durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung	§. 25.	38
Fällung durch Schwefelammonium	§. 26.	39
Anhang: Fällung des Baryts		39
Charakteristische Eigenschaften der einzelnen in diese Gruppe gehörigen Stoffe		39
Arsen		39
Allgemeines	§. 27.	39
Resorption	§. 28.	40
Symptome der Arsenvergiftung	§. 29.	41
Mumification der Leichen bei damit Vergifteten	§. 30.	42
Erbrechen bei Arsenvergiftung	§. 31.	42
In welchen Körpertheilen ist auf Arsen zu untersuchen?	§. 32.	43
Welche Irrthümer sind möglich?	§. 33.	43
Zufälliges Vorkommen von Arsen in exhumirten Leichen	§ 34.	44
Schwinden des Arsens aus den Leichen damit Vergifteter	§. 35.	45
War aufgefundenes Arsen Todesursache?	§. 36.	45
Aufenthalt in Räumen mit Arsenfarben	§. 37.	45
Verarbeitung organischer Gemenge auf Arsen	§. 38.	46
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 39.	47
Vorherige Reduction der Arsensäure	§. 40.	47
Verarbeitung des Schwefelniederschlages	§. 41.	48
Methoden um Arsen zu constatiren	§. 42.	50
Erkennung der Arsenspiegel	§. 43.	63
Arsenpräparate (Eigensch.)	§. 44.	66
Quantitative Bestimmung des Arsens	§. 45	71
Antimon		73
Allgemeines	§. 46.	73
Wichtigere Präparate desselben	§. 47.	73
Wirkung derselben	§. 48.	74
Resorption derselben	§ 49.	74
Wie kam Antimon in das Object?	§. 50.	75
Antimon in exhumirten Leichen	§. 51.	75
Verarbeitung organischer Gemenge auf Antimon	§. 52.	75
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 53.	73
Verhalten des Antimons im Marsch'schen Apparat	§. 54.	76
Wichtigere Reactionen des Antimons	§. 55.	77

		Seite
Corpus delicti	§. 56.	79
Antimonpräparate (Eigensch.)	§. 57.	79
Quantitative Bestimmung des Antimons	§. 58.	83
Zinn		83
Allgemeines	§. 59.	83
Wirkungen desselben	§. 60.	84
Abscheidung aus organischen Gemengen	§. 61.	85
Reactionen	§. 62.	86
Zinnpräparate (Eigensch.)	§. 63.	87
Quantitative Bestimmung	§. 64.	89
Gold		89
Allgemeines	§. 65.	89
Verhalten im Körper	§. 66.	90
Verarbeitung organischer Gemenge auf Gold	§. 67.	90
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 68.	90
Quantitative Bestimmung	§. 69.	91
Untersuchung von Flüssigkeiten zur galvan. Vergoldung	§. 70.	91
Platinverbindungen etc.	§. 71.	92
Quecksilber		92
Allgemeines	§. 72.	92
Wichtigere Präparate desselben	§. 73.	92
Wirkung derselben	§. 74.	93
In welchen Leichentheilen ist auf Quecksilber zu suchen	§. 75.	96
Quecksilber in exhumirten Leichen	§. 76.	96
Verarbeitung organischer Gemenge auf Quecksilber	§. 77.	96
Fällung mit Schwefelwasserstoff	§. 78.	97
Reactionen des Quecksilbers	§. 79.	98
Electrolytische Absch. von Quecksilber	§. 80.	100
In welcher Form kam Quecksilber in das Object?	§. 81.	100
Quecksilberpräparate (Eigensch.)	§. 82.	100
Quantitative Bestimmung des Quecksilbers	§. 83.	104
Trennung von Arsen, Antimon, Zinn, Gold	§. 84.	105
Silber		105
Allgemeines	§. 85.	105
Wirkung	§. 86.	105
Sectionsbefund bei damit Vergifteten	§. 87.	106
Höllensteinflecken	§. 88.	106
Haare mit Silber gefärbt	§. 89.	107
Verarbeitung organischer Gemenge auf Silber	§. 90.	107
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 91.	108
Reactionen des Silbers	§. 92.	109

		Seite
Wie kam es in das Object?	§. 93.	110
Silberpräparate	§. 94.	110
Quantitative Bestimmung	§. 95.	111
Blei		111
Allgemeines	§. 96.	111
Vorkommen	§. 97.	113
Wirkung	§. 98.	113
Resorption	§. 99.	114
Sectionsbefund bei damit Vergifteten	§. 100.	114
Verarbeitung organischer Gemenge auf Silber	§. 101.	114
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 102.	115
Reactionen des Bleies	§. 103.	116
Corpus delicti	§. 104.	117
Methode Gusserow's	§. 105.	117
Wasser aus Bleiröhren	§. 106.	117
Bleiglasur	§. 107.	118
Wein mit Blei	§. 108.	118
Wie kam Blei in das Object?	§. 109.	119
Blei in exhumirten Leichen	§. 110.	120
Bleipräparate (Eigensch.)	§. 111.	120
Quantitative Bestimmung	§. 112.	122
Kupfer		122
Allgemeines	§. 113.	122
Vorkommen	§. 114.	123
Resorption	§. 115.	126
Symptome der Vergiftung	§. 116.	127
Verarbeitung organischer Gemenge auf Kupfer	§. 117.	127
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 118.	127
Reactionen des Kupfers	§. 119.	128
Nachweis. in Aschen	§. 120.	129
Nachweis. in Brod	§. 121.	130
Nachweis. in Speisen	§. 122.	130
Nachweis. in Branntwein	§. 123.	130
Verunreinigung der Materialien durch Kupfer	§. 124.	131
Kupfer als normaler Bestandtheil des thier. Körpers	§. 125.	132
Kupfer in exhumirten Leichen	§. 126.	132
Corpus delicti	§. 127.	132
Kupferpräparate (Eigensch.)	§. 128.	132
Trennung von anderen Metallen	§. 129.	133
Quantitative Bestimmung	§. 130.	134

		Seite
Wismuth		135
Allgemeines	§. 131.	135
Wirkung	§. 132.	136
Verarbeitung organischer Gemenge aus Wismuth	§. 133.	136
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 134.	137
Reactionen des Wismuths	§. 135.	137
Trennung von anderen Metallen	§. 136.	138
Corpus delicti	§. 137.	138
Quantitative Bestimmung	§. 138.	138
Kadmium		139
Allgemeines	§. 139.	139
Verarbeitung organischer Gemenge auf Kadmium	§. 140.	139
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 141.	139
Reactionen des Kadmiums	§. 142.	140
Corpus delicti	§. 143.	140
Trennung von anderen Metallen	§. 144.	140
Quantitative Bestimmung	§. 145.	141
Zink		141
Allgemeines	§. 146.	141
Wirkung	§. 147.	142
Chemischer Charakter	§. 148.	143
Verarbeitung organischer Gemenge auf Zink	§. 149.	143
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 150.	143
Reactionen des Zinks	§. 151.	144
Kautschuk mit Zinkoxyd	§. 152.	146
Corpus delicti	§. 153.	146
Vorkommen von Zink in Pflanzen	§. 154.	146
Zinkpräparate (Eigensch.)	§. 155.	146
Quantitative Bestimmung	§. 156.	147
Nickel und Kobalt		148
Allgemeines	§. 157.	148
Wirkung	§. 158.	149
Verarbeitung organischer Gemenge auf diese Metalle	§. 159.	149
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 160.	149
Reactionen des Nickel und Kobalt	§. 161.	150
Unterscheid. von Kupfer etc.	§. 162.	151
Quantitative Bestimmung	§. 163.	152
Eisen		152
Allgemeines	§. 164.	152
Symptome bei Vergiftungen mit Eisenpräparaten	§. 165.	153

		Seite
Ist Eisen zur Vergiftung gebraucht oder zufällig im Objecte	§. 166.	154
Unterscheidung des Eisens von Kupfer, Nickel, Kobalt etc.	§. 167.	154
Verarbeitung organischer Gemenge auf Eisen	§. 168.	155
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 169.	155
Reactionen des Eisens	§. 170.	155
Eisenpräparate (Eigensch.)	§. 171.	157
Quantitative Bestimmungen	§. 172.	158
Mangan		158
Allgemeines	§. 173.	158
Normaler Bestandtheil des Thierkörpers	§. 174.	158
Verarbeitung von organischen Gemengen auf Mangan	§. 175.	159
Reactionen des Mangans	§. 176.	161
Manganpräparate (Eigensch.)	§. 177.	161
Quantitative Bestimmung	§. 178.	161
Chrom		162
Allgemeines	§. 179.	162
Wirkung	§. 180.	162
Verarbeitung organischer Gemenge auf Chrom	§. 181.	163
Fällung durch Schwefelwasserstoff	§. 182.	163
Reactionen des Chroms	§. 183.	163
Chrompräparate	§. 184.	164
Quantitative Bestimmung	§. 185.	165
Uran	§. 186.	165
Anhang.		
Aluminium		166
Allgemeines	§. 187.	166
Wirkung	§. 188.	166
Verarbeitung organischer Gemenge auf Thonerde	§. 189.	166
Fällung derselben	§. 190.	166
Bestimmung durch Einäschern	§. 191.	167
Alaun im Brod nachzuweisen	§. 192.	168
Thonerde kein normaler Körperbestandtheil	§. 193.	168
Quantitative Bestimmung	§. 194.	168
Aluminiumpräparate (Eigensch.)	§. 195.	169
Corpus delicti	§. 196.	169

		Seite
II. Gifte aus der Zahl der Alkalien und alkalischen Erden		170
Allgemeines		170
Ueber die Wirkung	§. 197.	170
Ueber die Nachweisung	§. 198.	171
Baryum		171
Allgemeines	§. 199.	171
Wirkung	§. 200.	172
Verarbeitung organischer Gemenge auf Baryum	§. 201.	172
Reactionen	§. 202.	173
Corpus delicti	§. 203.	174
Unterscheidung von Strontium	§. 204.	174
Unterscheidung von Calcium	§. 205.	174
Baryumpräparate	§. 206.	175
Quantitative Bestimmung	§. 207.	175
Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums.		176
Allgemeines	§. 208.	176
Symptome der Vergiftung mit Salpeter und chlorsaurem Kali	§. 209.	177
Eigenschaften dieser Salze	§. 210.	177
Symptome der Vergiftung mit Alkalien und ihren Carbonaten	§. 211.	178
Nachweisung derselben	§. 212.	178
Reactionen des Kali's	§. 213.	179
Quantitative Bestimmung desselben	§. 214.	179
Corpus delicti	§. 215.	180
Rubidium und Caesium	§. 216.	180
Reactionen des Natrons	§. 217.	180
Nachweisung und quantitative Bestimmung desselben	§. 218.	180
Lithium	§. 219.	181
Bestimmung des vorhandenen freien Alkali's in Gemengen	§. 220.	181
Aetzkalk	§. 221.	182
Quantitative Bestimmung des Kalkes	§. 222.	182
Nachweisung des freien Kalkes	§. 223.	182
Irrthümer bei Vergiftungen mit Kali, Natron etc.	§. 224.	182
Eigenschaften des Kali- und Natronhydrates und des Aetzkalkes	§. 225.	183
Nachweisung kohlensaurer Alkalien	§. 226.	184
Eigenschaften derselben	§. 227.	184
Saure Carbonate der Alkalien	§. 228.	184

		Seite
Basische Silicate derselben	§. 229.	185
Sulfurete der Alkalien und alkalischen Erden	§. 230.	185
III. Ammoniak, Derivate desselben und Nitrokörper		185
Ammoniak		185
Allgemeines	§. 231.	185
Nachweisung des freien Ammoniaks	§. 232.	187
Nachweisung des gebundenen	§. 233.	188
Corpus delicti	§. 234.	189
Vergiftung mit Ammoniakgas	§. 235.	189
Ammoniumpräparate	§. 236.	190
Flüchtige amidische Substanzen		191
Allgemeines	§. 237.	191
Anilin, Nitrobenzin, Anilinfarben		192
Allgemeines	§. 238.	192
Nitrobenzin	§. 239.	192
Wirkung etc.	§. 240.	192
Resorption	§. 241.	193
Nachweisung desselben	§. 242.	193
Reactionen etc.	§. 243.	194
Unterscheidung von Bittermandelöl	§. 244.	194
Nitrobenzin im Branntwein	§. 245.	195
Anilin	§. 246.	195
Wirkungen desselben	§. 247.	195
Nachweisung desselben	§. 248.	196
Erkennung	§. 249.	197
Bemerkungen	§. 250.	198
Corpus delicti	§. 251.	198
Anilinfarben	§. 252.	198
Wirkung derselben	§. 253.	198
Erkennung	§. 254.	199
Anhang.		
Nitroglycerin		200
Allgemeines	§. 255.	200
Wirkungen	§. 256.	200
Abscheidung	§. 257.	200
Erkennung	§. 258.	201
In welchen Körpertheilen zu suchen?	§. 259.	201

		Seite
IV. Anaesthetica, Alkohole, Aether, Oele, Harze etc.		102
Allgemeine Bemerkungen		201
Ueber die Abscheidung	§. 260.	201
Chloroform (Elaylchlorür etc.)		202
Nachweisung	§. 261.	202
Eigenschaften und Nachweisungen im Blute	§. 262.	202
Unterscheidung von Elaylchlorür und Aran's Aether	§. 263.	204
Alkohol, Aether (Essigäther und Schwefelkohlenstoff)		204
Nachweisung	§. 264.	204
Corpus delicti	§. 265.	206
Eigenschaften des Alkohols und des Aethers	§. 266.	206
Quantitative Bestimmung	§. 267.	206
Kam Alkohol concentrirt in den Körper oder entstand er in demselben?	§. 268.	206
Essigäther und Schwefelkohlenstoff	§. 269.	207
Fremde Bestandtheile einer alkoholischen Flüssigkeit	§. 270.	207
Fusel	§. 271.	208
Methylalkohol		208
Weingeist auf Verfälsch. mit demselben zu prüfen	§. 272.	208
Harzige Substanzen		209
Nachweisung derselben im Branntwein	§. 273.	209
Nachweisung in Körpertheilen	§. 274.	211
Aetherische Oele		212
Nachweisung etc.	§. 275.	212
Vegetabilien mit ätherischen Oelen und Rudimente derselben	§. 276.	212
Camphor	§. 277.	213
V. Alkaloide		213
Allgemeines		213
Chemischer Charakter	§. 278.	213
Wirkung	§. 279.	213
Resorption	§. 280.	214
Haltbarkeit	§. 281.	215
Alkaloide als Bestandtheil von Pflanzen	§. 282.	215
Nachweisung	§. 283.	215
Chemische Eigenth.	§. 284.	215
Abscheidungsmethoden	§. 285.	216
Gruppenreactionen etc.	§. 286.	224
Gang zur Ermittlung der Alkaloide	§. 287.	242

		Seite
Corpus delicti	§. 288.	247
Quantitative Bestimmung	§. 289.	247
Charakteristische Eigenschaften der wichtigsten alkaloidischen Stoffe		248
Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin		248
Allgemeines	§. 290.	248
Wirkung	§. 291.	249
Abscheidung des Strychnins aus Gemengen	§. 292.	250
Janssen's Methode	§. 293.	251
Graham-Hoffmann's Methode	§. 294.	251
Sonstige Methoden	§. 295.	252
Reactionen des Strychnins	§. 296.	252
Haltbarkeit desselben	§. 297.	258
Salze des Strychnins	§. 298.	258
Eigenschaften des Brucins	§. 299.	258
Strychnin und Brucin gemeinschaftlich	§. 300.	261
Trennung derselben	§. 301.	262
Quantitative Bestimmung	§. 302.	262
Curarin		263
Allgemeines	§. 303.	263
Abscheidung aus Gemengen	§. 304.	263
Eigenschaften	§. 305.	264
Chinaalkaloide: Chinin, Chinidin und Cinchonin		266
Allgemeines	§. 306.	266
Abscheidung aus Gemengen	§. 307.	266
Eigenschaften des Chinins	§. 308.	267
Chininsulfat	§. 309.	268
Chinidin	§. 310.	268
Cinchonin	§. 311.	269
Trennung der Chinaalkaloide von Strychnin und Brucin	§. 312.	270
Haltbarkeit	§. 313.	270
Cinchonidin	§. 314.	270
Chinoidin	§. 315.	270
Caffein und Theobromin		271
Allgemeines	§. 316.	271
Chemischer Charakter und Abscheidung aus Gemengen	§. 317.	271
Eigenschaften des Caffeins	§. 318.	272
Eigenschaften des Theobromins	§. 319.	273

		Seite
Piperin (und Cubebin)		273
Allgemeines	§. 320.	273
Piperin	§. 321.	274
Cubebin	§. 322.	275
Berberin		275
Allgemeines	§. 323.	275
Abscheidung aus Gemengen	§. 324.	275
Eigenschaften	§. 325.	276
Trennung von den früher besprochenen Alkaloiden	§. 326.	276
Emetin		276
Allgemeines	§. 327.	276
Abscheidung aus Gemengen	§. 328.	277
Eigenschaften	§. 329.	277
Atropin und Hyoscyamin		278
Allgemeines	§. 330.	278
Wirkung des Atropins	§. 331.	278
Abscheidung desselben aus Gemengen	§. 332.	279
Haltbarkeit desselben	§. 333.	281
Eigenschaften des Atropins	§. 334.	281
Unterscheidungsmerkmale für Hyoscyamin fehlen	§. 335.	283
Quantitative Bestimmung des Atropins	§. 336.	283
Unterscheidung und Trennung von den früher besprochenen Alkaloiden	§. 337.	284
Atropin und Hyoscyamin in Pflanzentheilen	§. 338.	285
Hyoscyamin	§. 339.	285
Aconitin		286
Allgemeines	§. 340.	286
Wirkung	§. 341.	286
Abscheidung aus Gemengen	§. 342.	287
Eigenschaften	§. 343.	288
Trennung und Unterscheidung von den früher besprochenen Alkaloiden	§. 344.	288
Veratrin		289
Allgemeines	§. 345.	289
Wirkung	§. 346.	289
Abscheidung aus Gemengen	§. 347.	290
Eigenschaften	§. 348.	290
Trennung und Unterscheidung von den früher besprochenen Alkaloiden	§. 349.	291

		Seite
Physostigmin		292
Allgemeines	§. 350.	292
Eigenschaften und Abscheidung	§. 351.	292
Erkennung	§. 352.	293
Trennung und Unterscheidung von anderen Alkaloiden	§. 353.	293
Opiumalkaloide: Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcein		294
Allgemeines	§. 354.	294
Wirkung	§. 355.	295
Haltbarkeit	§. 356.	295
Abscheidung aus Gemengen	§. 357.	296
Abscheidung des Morphins	§. 358.	296
Abscheidung der übrigen Opiumalkaloide	§. 359.	297
Narkotin, Kodein, Thebain, Papaverin	§. 360.	297
Eigenschaften des Morphins	§. 361.	297
Trennung desselben von anderen Alkaloiden	§. 362.	299
Eigenschaften des Narkotins	§. 363.	300
Trennung desselben von anderen Alkaloiden	§. 364.	301
Eigenschaften des Kodeins	§. 365.	301
Trennung desselben von anderen Alkaloiden	§. 366.	302
Eigenschaften des Thebains	§. 367.	302
Eigenschaften des Papaverins	§. 368.	303
Trennung derselben von anderen Alkaloiden	§. 369.	303
Narcein	§. 370.	304
Trennung desselben von anderen Alkaloiden	§. 371.	304
Rhoeadin	§. 372.	304
Opiumvergiftung	§. 373.	305
Vergiftung mit Mohnköpfen	§. 374.	305
Quantitative Bestimmung der Opiumalkaloide	§. 375.	306
Delphinin		306
Allgemeines	§. 376.	306
Nicotin und Coniin		307
Allgemeines	§. 377.	307
Wirkung	§. 378.	308
Abscheidung aus Gemengen	§. 379.	308
Erkennung	§. 380.	309
Eigenschaften des Nicotins	§. 381.	309
Haltbarkeit desselben	§. 382.	310
Eigenschaften des Coniins	§. 383.	310

		Seite
Coniumfrüchte etc.	§. 384.	311
Trennung des Nicotins und Coniins von anderen Alkaloiden	§. 385.	311
Colchicin		312
Allgemeines	§. 386.	312
Chemischer Charakter	§. 387.	312
Abscheidung aus Gemengen	§. 388.	313
Eigenschaften	§. 389.	313
Trennung von anderen Alkaloiden	§. 390.	314
Solanin		314
Allgemeines	§. 391.	314
Chemischer Charakter	§. 392.	315
Abscheidung aus Gemengen	§. 393.	316
Eigenschaften	§. 394.	316
Solanidin	§. 395.	317
Anhang I.		
Digitalin (und Gratiolin)		317
Allgemeines	§. 396.	317
Chemischer Charakter	§. 397.	317
Wirkung	§. 398.	318
Verschiedene Sorten des Digitalins im Handel	§. 399.	319
Abscheidung aus Gemengen	§. 400.	320
Eigenschaften und Reactionen	§. 401.	320
Physiologische Reactionen	§. 402.	321
Gratiolin	§. 403.	322
Anhang II.		
Mutterkorn		322
Allgemeines	§. 404.	322
Nachweisung im Brod mit Hülfe des Trimethylamins	§. 405.	322
Nachweisung nach Jakoby	§. 406.	322
VI. Säuren		323
Allgemeine Bemerkungen		323
Ueber Wirkung und Nachweisung	§. 407.	323
Mineralsäuren	§. 408.	324
Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure		324
Wirkung derselben etc.	§. 409.	324
Resorption etc.	§. 410.	325
Nachweisung gebundener Säure	§. 411.	326
Nachweisung freier Säure allein	§. 412.	326
Eigenschaften der Schwefelsäure	§. 413.	326

		Seite
Quantitative Bestimmung derselben	§. 414.	327
Quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure	§. 415.	327
Corpus delicti	§. 416.	328
Eigenschaften der Salpetersäure	§. 417.	328
Nachweisung derselben	§. 418.	328
Reactionen derselben	§. 419.	328
Quantitative Bestimmung derselben	§. 420.	330
Quantitative Bestimmung der freien Salpetersäure	§. 421.	330
Corpus delicti	§. 422.	330
Flecken von Salpetersäure	§. 423.	330
Nachweisung der Salzsäure	§. 424.	330
Reactionen derselben	§. 425.	331
Quantitative Bestimmung	§. 426.	332
Quantitative Bestimmung der freien Salzsäure	§. 427.	332
Phosphorsäure		332
Allgemeines	§. 428.	332
Nachweisung und quantitative Bestimmung	§. 429.	332
Reactionen	§. 430.	333
Verschiedene Modificationen der Phosphorsäure	§. 431.	333
Essigsäure		334
Wirkung	§. 432.	334
Abscheidung aus Gemengen	§. 433.	334
Reactionen	§. 434.	334
Bestimmung der freien Säure	§. 435.	335
Weinsäure und Citronensäure		335
Wirkung der Weinsäure	§. 436.	335
Abscheidung derselben aus Gemengen	§. 437.	335
Reactionen derselben	§. 438.	336
Weinstein	§. 439.	336
Allgemeines über Citronensäure	§. 440.	337
Abscheidung derselben aus Gemengen	§. 441.	337
Eigenschaften	§. 442.	337
Isolirung freier Citronensäure	§. 443.	338
Oxalsäure		338
Allgemeines	§. 444.	338
Resorption	§. 445.	338
Abscheidung aus Gemengen	§. 446.	339
Reactionen	§. 447.	339
Corpus delicti	§. 448.	340
Quantitative Bestimmung	§. 449.	340

		Seite
Mekonsäure		340
Allgemeines	§. 450.	340
Abscheidung aus Gemengen	§. 451.	340
Reactionen	§. 452.	340
Trinitrophenylsäure		341
Allgemeines	§. 453.	341
Abscheidung aus Gemengen	§. 454.	342
Reactionen	§. 455.	343
Unterscheidung von Chrysophansäure	§. 456.	343
Unterscheidung von Styphninsäure	§. 457.	343
Unterscheidung von Chrysamminsäure	§. 458.	344
Phenylsäure		344
Allgemeines	§. 459.	344
Abscheidung aus Gemengen	§. 460.	345
Eigenschaften	§. 461.	345
Cantharidin		346
Allgemeines	§. 462.	346
Wirkung	§. 463.	346
Resorption	§. 464.	347
Nicht für alle Thiere giftig	§. 465.	348
Abscheidung aus Gemengen	§. 466.	349
Eigenschaften	§. 467.	353
Corpus delicti	§. 468.	353
Quantitative Bestimmung	§. 469.	354
Vergiftung mit Cantharidentinctur	§. 470.	354
Vergiftung mit Canthariden pulver	§. 471.	354
Irrthümer möglich	§. 472.	354
Andere blasenziehende Stoffe	§. 473.	354
Flüchtiger Bestandtheil der Canthariden	§. 474.	355
Pikrotoxin		355
Allgemeines	§. 475.	355
Wirkung	§. 476.	356
Nachweisung im Biere	§. 477.	356
Verwechselung mit anderen Stoffen vorzubeugen	§. 478.	358
Eigenschaften	§. 479.	358
Nachweisung im thierischen Körper	§. 480.	359
Santonin		359
Allgemeines	§. 481.	359
Eigenschaften	§. 482.	359
Abscheidung und Unterscheidung von anderen Stoffen	§. 483.	360

		Seite
Giftige Cyanverbindungen, namentlich Blausäure		361
Allgemeines	§. 484.	361
Blausäure	§. 485.	361
Wirkungen etc.	§. 486.	362
Nachweisung in Gemengen	§. 487.	364
Reactionen der Blausäure	§. 488.	365
Nachweisung von Cyanüren etc.	§. 489.	366
Nachweisung derselben bei Gegenwart von Blutlaugensalz	§. 490.	366
Nicht giftige Doppelcyanüre	§. 491.	368
Giftige Cyanüre	§. 492.	368
Aqua Amygdalarum etc.	§. 493.	369
Corpus delicti	§. 494.	369
Quantitative Bestimmung der Blausäure etc.	§. 495.	369
Cyanverbindungen (Eigensch.)	§. 496.	370
Rhodanverbindungen (Wirkung)	§. 497.	372
Untersuchung auf dieselben	§. 498.	373
Rhodankalium	§. 499.	373
Rhodanallyl	§. 500.	373
Nachweisung desselben	§. 501.	373
Eigenschaften desselben	§. 502.	374
Fluorwasserstoff und Fluorsilicium		374
Fluorwasserstoff	§. 503.	374
Fluorsilicium	§. 504.	374
Stickoxyd		374
Allgemeines	§. 505.	374
Kohlensäure und Kohlenoxyd		375
Allgemeines	§. 506.	375
Kohlensäure	§. 507.	375
Nachweisung derselben im Blute	§. 508.	376
Eigenschaften derselben	§. 509.	377
Nachweisung und quantitative Bestimmung in Luftgemengen	§. 510.	377
Kohlenoxyd	§. 511.	380
Nachweisung desselben im Blute	§. 512.	381
Nachweisung in Luftgemengen	§. 513.	382
Eigenschaften	§. 514.	383
Quantitative Bestimmung	§. 515.	383
Schwefelwasserstoff		383
Allgemeines	§. 516.	383

		Seite
Wirkungen	§. 517.	383
Nachweisung im Blute	§. 518.	384
Nachweisung in Luftgemengen	§. 519.	384
Eigenschaften	§. 520.	384
Quantitative Bestimmung	§. 521.	385
Schweflige Säure		386
Allgemeines	§. 522.	386
Wirkungen	§. 523.	386
Eigenschaften	§. 524.	386
Ermittlung in Luftgemengen	§. 525.	387
Salze	§. 526.	387
VII. Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide		387
Allgemeine Bemerkungen		387
Ueber Wirkung und Abscheidung	§. 527.	387
Chlor		388
Allgemeines	§. 528.	388
Wirkung	§. 529.	388
Nachweisung in Gemengen	§. 530.	389
Chlor in Luftgemischen	§. 531.	389
Eigenschaften	§. 532.	390
Chlorwasser, Chlorkalk etc.	§. 533.	390
Brom		391
Allgemeines	§. 534.	391
Resorption	§. 535.	391
Nachweisung in Gemengen	§. 536.	391
Reactionen	§. 537.	392
Corpus delicti	§. 538.	393
Quantitative Bestimmung	§. 539.	393
Bromverbindungen	§. 540.	394
Eigenschaften des Broms etc.	§. 541.	394
Jod		395
Allgemeines	§. 542.	395
Wirkungen	§. 543.	395
Ist es normaler Körperbestandtheil	§. 544.	396
Nachweisung in Gemengen	§. 545.	397
Reactionen	§. 546.	397
Nachweisnng neben Brom etc.	§. 547.	398
Corpus delicti	§. 548.	399
Quantitative Bestimmung	§. 549.	399
Jodide	§. 550.	399

			Seite
	Jodflecken	§. 551.	399
	Jodverbindungen (Eigensch.)	§. 552.	400
VIII.	Phosphor		401
	Allgemeines	§. 553.	401
	Wirkungen	§. 554.	402
	Resorption	§. 555.	402
	Wo ist er zu suchen	§. 556.	403
	Chronische Phosphorvergiftung	§. 557.	403
	Nachweisung baldigst zu versuchen	§. 558.	403
	Widersteht Phosphor der Fäulniss?	§. 559.	404
	Abscheidung aus Gemengen	§. 560.	404
	Corpus delicti	§. 561.	410
	Reactionen	§. 562.	411
	Quantitative Bestimmung	§. 563.	411
	In welcher Form kam er in das Untersuchungsobject?	§. 564.	412
	Arsen im Phosphor	§. 565.	412
	Phosphorige und unterphosphorige Säure	§. 566.	412
	Eigenschaften des Phosphors	§. 567.	413

Einleitung.

I. Allgemeine Regeln für gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte.

§. 1. Gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte werden in der Regel von juristischen oder medicinischen Behörden angeordnet; sie haben den Zweck, durch Nachweis von Giften eine versuchte oder wirklich ausgeführte Vergiftung, die auch aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich ist, darthun zu helfen. Da sowohl dem Arzte als dem Juristen meistens diejenige Kenntniss und Geschicklichkeit abgeht, welche zur Anstellung solcher Untersuchungen nothwendig sind, werden dieselben entweder eigens dazu angestellten Gerichtschemikern, oder sonstigen Sachverständigen (Chemikern, Apothekern) übertragen.

Der Geschäftsgang bei einer solchen Untersuchung ist in den einzelnen Staaten nicht ganz gleich. In der Regel werden die verschiedenen Objecte dem Sachverständigen vom Richter direkt oder unter Vermittlung medicinischer Behörden zugestellt mit der Weisung, dieselben auf Gifte zu prüfen und über das Resultat der Prüfung zu berichten.

§. 2. Als Objecte solcher gerichtlich chemischer Untersuchungen kommen in den meisten Fällen vor: Speisen und Getränke, Erbrochenes, feste und flüssige Excremente, Magen, Darm und ihr Inhalt, sowie einzelne andere Organe wie Leber, Milz, Blut, medicamentöse Stoffe, Chemicalien, Luftgemische etc.

§. 3. Alle für die Untersuchung bestimmten Gegenstände müssen dem Experten gesondert, in passenden Glas- oder Porzellan-Gefässen [1]) gut verschlossen, versiegelt und signirt, zugestellt werden. Ihre Uebergabe an den chemischen Experten sollte möglichst bald stattfinden und es sollte dafür Sorge getragen werden, dass sie bis zur Untersuchung an einem kühlen Orte aufbewahrt würden. Darm und Magen müssen, um das Heraustreten des Inhaltes zu hindern, unterbunden werden.

Die Gewohnheit einzelner Gerichtsärzte, zu untersuchende Körpertheile durch Uebergiessen mit Alkohol zu conserviren, ist in den meisten Fällen nicht statthaft, einerseits weil die Möglichkeit einer Vergiftung mit Alkohol

[1]) Thongefässe dürften nur dann angewendet werden, wenn man sich überzeugt hat, dass ihre Glasur keine schädlichen Stoffe (Blei etc.) enthalte.

selbst ins Auge gefasst werden muss, andererseits weil die Nachweisung einzelner Gifte (Phosphor) durch die Gegenwart des Weingeistes erschwert wird. Jedenfalls sollte etwas derartiges nur dann vorgenommen werden, wenn bei der Section der chemische Expert zugegen gewesen [1]) und sich derselbe durch sogleich angestellte Vorversuche überzeugt hat, dass die Substanzen, bei denen Gegenwart von Weingeist Irrungen oder Störungen der Analyse veranlassen könnte, nicht zugegen sind. Chlorkalk, Chlorwasser, Eisenvitriol, Phenylsäure und ähnlich stark wirkende Agentien, die man hie und da benutzt hat, um übelriechende Fäulnissproducte zu zerstören, dürfen nie in das für gerichtlich chemische Untersuchung bestimmte Object gebracht werden.

Ist der zu prüfende Stoff Erbrochenes oder Excrement, so ist genaue Mittheilung zu machen, wie sie gesammelt worden, damit, wenn ein Gift gefunden wird, entschieden werden kann, ob es auch in der That diesen Massen eigenthümlich war, oder erst später zufällig in sie gelangte.

§. 4. Die Untersuchung wird in einzelnen Ländern von Sachverständigen allein, in andern in Gegenwart von Zeugen (Mitgliedern der medicinischen Behörden) ausgeführt [2]). Mit der Ausführung der Prüfung ist unverzüglich zu beginnen. Der Expert ist dafür verantwortlich, dass, so lange das Untersuchungsobject in seinen Händen ist, in dasselbe keine fremden Stoffe gelangen. Er hat es unter sicherem Verschluss zu halten, muss Unbefugten den Zutritt zu seinen Arbeitsräumen versagen und darf in diesen während der Dauer der Untersuchung keine Arbeiten mit anderen giftigen Stoffen vornehmen. Er hat sich endlich zu hüten, dass nicht durch seine Kleider Verschleppung eines fremden Gegenstandes in das Object geschehe. Ueber diese Ausführung hat der Expert ein genaues Protokoll abzufassen und mit Angabe der Resultate seiner Untersuchung später derjenigen Behörde einzureichen, von der ihm der Auftrag zugegangen [3]). Das Protokoll muss der Behörde Sicherheit darüber gewähren, dass die

---

[1]) Was gewiss nicht selten von Vortheil wäre.

[2]) Св. Зак. Band 13. 8. 1839—1854. Von vielen Seiten ist eine solche Präsenz als überflüssig oder gar störend bezeichnet worden. Ich kann letztere Ansicht nicht theilen. Es mag die Anwesenheit eines Fremden für den Chemiker hie und da störend werden und es mögen auch die Kosten, welche einzelnen Staaten aus dieser Bestimmung erwachsen, nicht unbedeutend sein, aber es hat auf der andern Seite auch wieder sein Gutes und steht im Sinne der Gesetzgebung der meisten Staaten, wenn man verlangt, dass noch eine zweite Person die Erscheinungen gesehen, auf welche sich die Aussagen des chemischen Experten stützen. Des Arztes Anwesenheit wird endlich durch den Umstand verlangt werden, dass zur Erkennung mancher Gifte (Digitalin, Curarin, Cantharidin, Atropin) unsere chemischen Hülfsmittel nicht ausreichen, sondern dass wir zu derselben physiologische Experimente nothwendig haben, die, strenge genommen, nicht zur Competenz des Chemikers gehören.

[3]) Ein Schema für die in Russland verlangten Protokolle siehe: Инструкція объ употребленіи штемпельной бумаги Министт. Внутр. Д. 5 Февр. 1862 г. лит. З.

Objecte unversehrt in die Hände des Experten gelangt sind. Es muss ferner durchaus einen vollständigen Ueberblick über den ganzen Gang der Untersuchung gestatten, es muss so abgefasst sein, dass der sachverständige Leser selbst zu denjenigen Schlussfolgerungen gedrängt wird, die der Expert gezogen. Dabei muss der Beweis, dass ein oder mehrere Gifte vorhanden, ebenso klar vorliegen, als derjenige, dass nur die gefundenen Gifte und keine anderen zugleich anwesend. Ist es endlich nicht möglich gewesen, ein Gift zu finden, so soll auch der Leser die Ueberzeugung gewinnen, dass kein solches nachweisbar sein konnte.

§. 5. Da es darauf ankommt, der Oberbehörde und auch dem Richter die gefundenen Resultate möglichst wahrscheinlich zu machen, so ist es wünschenswerth (und in Russland u. a. Ländern sogar gesetzlich bestimmt), dass der Expert mit seinem Protokoll Proben des gefundenen Giftes (sogenannte Corpus delicti) vorlege. Die Form dieser muss so gewählt sein, dass wo möglich auch der Laie sie als das erkennen kann, wofür man sie ausgiebt.

§. 6. In Russland und auch in anderen Staaten schreibt das Gesetz eine Superrevision des vom Experten mitgetheilten Resultates vor. Meistens beschränkt sich dieselbe auf eine in der medicinischen Oberbehörde (bei uns im med. Departement) vorgenommene Durchsicht des Protokolls und Prüfung der eingelieferten Corpus delicti [1]). Dieselbe kann aber auch in eine völlig neue Prüfung des fraglichen Gegenstandes verwandelt werden. Um diese zu ermöglichen, ist es in manchen Ländern gesetzlich, bei der ersten Untersuchung nur einen Theil (die Hälfte) des fraglichen Gegenstandes zu verbrauchen, den andern aber sorgfältig aufzubewahren, bis die Bestätigung der ersten Analyse eingetroffen. Man hat zunächst vor der Theilung das Gesammtgewicht des fraglichen Gegenstandes zu bestimmen; dasselbe muss im Protokoll angemerkt werden. Die Theilung geschieht, nachdem man in dem Objecte möglichst gleichmässige Mischung herbeigeführt hat. Enthält das übergebene Object feste Bestandtheile, so sind diese zunächst in kleine Stücke zu zerschneiden, dann unter einander und eventuell mit den vorhandenen flüssigen Stoffen zu mischen, dann die Mischung zu theilen. Falls bei der Untersuchung leicht zersetzliche Stoffe aufgefunden sind, wie z. B. die meisten organischen Gifte, so hat der Expert dafür Sorge zu tragen, dass in der für die Controllcuntersuchung reservirten Hälfte eine Zersetzung möglichst verhindert werde. Es wird dies je nach der Natur des Giftes entweder durch Zusatz eines unschädlichen antiseptischen Mittels (Alkohol) oder durch vollständiges Austrocknen zu erreichen sein. Sind flüchtige Gifte aufgefunden (Blausäure, Phosphor, Alkohol etc.), so muss die für die Superrevision bestimmte Substanz der Destillation

[1]) Ueber die hiebei gebräuchlichen Modus vergleiche auch Circulair des med. Departements vom August 1860: О правилахъ относящихся къ пересылкѣ осадовъ, получаемыхъ при химическомъ изслѣдованіи и пр.

unterworfen, das Destillat in Glasröhren eingeschmolzen und diese sowie der eingetrocknete Destillationsrückstand gesondert aufbewahrt werden.

§. 7. Bei Vergiftungen mit tödlichem Ausgang bemüht man sich, das Gift im Körper oder seinen Excreten aufzufinden; man wird dazu in den meisten Fällen wenigstens folgende Körpertheile anwenden:

a. Magen und Mageninhalt,
b. Darm und sein Inhalt,
c. Leber mit der Galle, Milz, Pancreas,
d. Blut. Sollte die Harnblase gefüllt sein, so wäre deren Inhalt ebenfalls gesondert einzusenden.

In einzelnen Fällen mag es wünschenswerth sein, auch noch andere Körpertheile: Nieren, Hirn etc. zu analysiren. Häufig kommen noch Speisereste, Erbrochenes, Faeces u. dergl. hinzu.

§. 8. Nicht selten kommen Untersuchungen vor von Leichen, die bereits eine Zeit lang beerdigt oder durch Fäulniss stark verändert sind. Wenn wir es uns vorbehalten müssen, bei Besprechung der einzelnen Gifte auf die Frage einzugehen, wie lange sie in einer Leiche nachweisbar bleiben, so mag nur hier im Allgemeinen als Grundsatz aufgestellt werden, dass bei weit vorgeschrittener Fäulniss, namentlich wenn bereits in einzelnen Theilen des Tractus intestinalis Erweichungen des Gewebes eingetreten, sich meistens nur noch eine Untersuchung auf unorganische Gifte verlohnen wird. Niemals darf aber bei solchen Gelegenheiten unterlassen werden, gleichzeitig Proben von der Erde, in welche der Sarg gebettet war, in Untersuchung zu ziehen. Ich möchte es durchaus für nothwendig erachten, gesonderte Proben der unter dem Sarg gelegenen Erde und Proben der dasselbe bedeckenden Erdschicht der Prüfung zu unterwerfen..

§. 9. Werden bei einer Vergiftungsuntersuchung mehrere verschiedene Gegenstände (z. B. Speisen, Erbrochenes, Körpertheile, Excremente etc.) übergeben, so ist es eine fast allseitig anerkannte Regel, jeden gesondert der Untersuchung zu unterwerfen. Es soll nicht allein ermittelt werden, ob ein Gift gereicht, sondern ob es auch wirklich in den Körper gelangt und resorbirt worden. Auch die Frage, in welcher Mischung ein Gift dem Körper zugeführt worden, ist von Wichtigkeit. Natürlich hat man z. B. bei der Untersuchung von Excrementen [1]) etc. nur auf die

---

[1]) Ich kann bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, ein wie schätzenswerthes Material gerade der Harn für die chemische Untersuchung liefert. Schon Schneider hat a. a. O. darauf hingewiesen, wie schnell arsenige Säuren in den Harn übergeht. Dass eine Reihe von Alkaloiden durch denselben unverändert abgeschieden wird, wurde ebenfalls bereits vor Jahren erkannt. Erst kürzlich habe ich in Betreff des Cantharidin für diese Erscheinung schlagende Beweise geliefert. Selbst Goldchlorid, gewiss ein leichtzersetzlicher Stoff, kann bei geschehener Vergiftung oft sehr bald im Harn wieder aufgefunden werden.

Gifte Rücksicht zu nehmen, die selbst oder deren nächste charakteristische Zersetzungsprodukte mit diesen Excreten aus dem Körper abgeschieden werden. Häufig wird es nicht gelingen, bei einer Phosphor-, einer Blausäure- oder Strychninvergiftung das Gift im Harn oder den Faeces darzuthun, während wir positive Resultate erlangen werden, wenn wir eine Anzahl von Metallgiften, Cantharidin, einige Alkaloide, z. B. Atropin in ersterem Excret suchen. Ebenso hat man bei Untersuchung der einzelnen Körpertheile (Magen, Darm, Leber, Blut etc.) auch wiederum nur auf die Stoffe zu fahnden, die in ihnen vorhanden sein können. (Hierüber bei Besprechung der einzelnen Gifte das Weitere.) Nur dann sollte man die einzelnen übergebenen Substanzen gemeinschaftlich untersuchen, wenn ein so kleines Minimum des Giftes erwartet werden kann, dass seine sichere Nachweisung nur dadurch möglich wird, dass alles disponible Material zu einem einzigsten Versuch angewendet wird. In einem solchen Falle dürfte man sogar auch die zweite für die Superuntersuchung bestimmte Quantität ganz oder theilweise verarbeiten, müsste indessen dann im Protokoll die Nothwendigkeit dieser Maassregel genügend motiviren.

§. 10. Es ist gewiss nachahmungswerth, wenn in einzelnen Ländern das Gesetz verlangt, dass dem Chemiker die für den ihm vorliegenden Fall vorhandenen Acten zur Einsicht mitgetheilt werden. Sehr häufig sind die Wirkungen eines Giftes so eigenthümlich, dass man aus den beobachteten Symptomen mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Natur des angewendeten Giftes schliessen kann. Wird eine chemische Untersuchung in Folge eines Gerüchtes oder von gravirenden Zeugenaussagen angeordnet, so wird in nicht seltenen Fällen durch diese auch zu gleicher Zeit das Gift angedeutet, mit dessen Hülfe ein Mord versucht oder ausgeführt worden.

Man muss wohl zugeben, dass Gerüchte, Zeugenaussagen unwissender Leute oft ein unrichtiges Gift namhaft machen können, dass der Arzt sich irren könne, dass es für den Ausfall der chemischen Untersuchung schädlich sei, das Urtheil des Experten zu präoccupiren. Indessen der wirklich zuverlässige Expert wird stets auch den Fall, dass er falsch berichtet worden, im Auge behalten. Nothwendig ist endlich, dass dem Experten diejenigen Arzneimittel angezeigt werden, welche ein muthmasslich Vergifteter vor dem Tode erhalten hat.

§. 11. Die Fragen, welche dem Experten bei einer gerichtlich chemischen Analyse vorgelegt werden, sollten möglichst präcise formulirt werden und es sollte dabei von Anfang an nicht ausser Acht gelassen werden, was überhaupt auf chemischem Wege bei dem Standpunkt, auf dem die Wissenschaft jetzt steht, nachgewiesen werden kann.

Für eine grosse Menge von Giften dürfen wir behaupten, dass unsere chemischen Hülfsmittel gestatten, sie selbst in sehr geringer Menge und in sehr complicirten Mischungen nachzuweisen. Nur auf diese gerichtete Fragen kann der Expert zur Beantwortung übernehmen. Der positive Ausfall einer Untersuchung auf diese ist unantastbar, der negative schliesst,

da die Empfindlichkeit der chemischen Reactionen keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass Spuren des vermutheten Giftes anwesend sind. Da wir ferner für manche Gifte überhaupt noch keine chemische Nachweisungsmethode kennen, ja von manchen derselben nicht einmal der chemische Charakter festgestellt werden konnte, so liegt es klar auf der Hand, dass wir bei keiner gerichtlich chemischen Untersuchung zu behaupten vermögen, das Object sei frei von Giften oder schädlichen Stoffen. Das Endresumé einer chemischen Prüfung auf Gifte heisst entweder, dies oder jenes Gift ist vorhanden, oder, es ist kein Gift nachweisbar.

Der Chemiker kann für viele Gifte die Menge feststellen, in der sie im Untersuchungsobjecte vorliegen. Er kann insofern die Lösung der Frage, ob das gefundene Gift wirklich den Tod herbeigeführt hat, oder den Tod eines Individuums hätte herbeiführen können, unterstützen. Die letzte Entscheidung dieser Frage muss er unbedingt dem Arzte überlassen.

Da der Chemiker nicht allein im Inhalte des Darmtractus, sondern auch in den sogenannten zweiten Wegen (Blut, Leber) das Vorhandensein gewisser Gifte nachweisen, da seine Untersuchung verschiedene Gifte in demselben Objecte darthun kann, so kann er einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Frage liefern, ob der Tod eines Individuums wirklich durch das erwartete Gift bedingt war oder nicht. Auch hier bleibt der letzte Entscheid dem Arzte vorbehalten. Nur im Hinblick darauf, dass er geschehene Resorption eines Giftes beweisen kann, vermag er einen Beitrag zur Lösung der Frage, wie lange ein Gift im Körper vorhanden gewesen, bis der Tod erfolgt war, zu geben.

Die Frage, ob das Gift, welches aufgefunden worden, nicht etwa zufällig in den Untersuchungsgegenstand gelangte, kann der chemische Expert nur in einzelnen Fällen beantworten, auf die wir später eingehen wollen (exhumirte Leichen etc.). Auf die Frage, ob das Gift dem Objecte in böswilliger Absicht beigemischt worden, vermag er nur selten einzugehen, und zwar wenn die Beimischung in so plumper Weise ausgeführt worden, dass das Gift gar nicht an die rechte Stelle gelangte.

§. 12. Ueber die Bedeutung, die im Sinne des Richters bei hieher gehörigen Untersuchungen dem Ausfall einer chemischen Analyse beigelegt werden kann, sind kaum allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen. Die Antwort wird für die verschiedenen Gifte nicht gleich ausfallen. Ich muss mir ein näheres Eingehen auf diesen wichtigen Gegenstand für den speciellen Theil vorbehalten. Hier mögen folgende allgemeine Sätze Platz finden:

1) Eine chemische Untersuchung auf Gifte wird stets nöthig sein, wenn unter verdächtigen Umständen Erkrankung oder Tod eintritt, ohne dass auf eine anderweitige Ursache derselben aus den etwa beobachteten Symptomen oder dem Resultat einer eventuell vorgenommenen Obduction geschlossen werden kann. Ebenso wird sie verlangt werden müssen, in

complicirten Fällen, wo dem Richter die zunächst vermuthete Erkrankungs- oder Todesursache nicht die wahre oder einzigst mögliche zu sein scheint.

2) Eine chemische Untersuchung wird ferner nöthig sein, wenn im Allgemeinen eine Vergiftung angenommen werden kann, sei es aus zufälligen Nebenumständen oder beobachteten Symptomen, falls irgend ein Zweifel über die Beschaffenheit des benutzten Giftes oder auch darüber bleibt, ob nur ein oder mehrere Gifte jene Symptome hätten herbeiführen können, oder ob die letzteren auch durch andere Umstände hätten veranlasst werden können. Die Fälle, wo mit aller Sicherheit aus beobachteten Krankheitssymptomen und den pathologischen Veränderungen, die diese begleiten oder bedingen, auf die Natur des Giftes geschlossen werden kann, sind äusserst selten. Wir können geradezu behaupten, dass heutzutage kaum einmal eine Vergiftung vorkommt, bei der man nicht Ursache hätte, chemische Versuche zur Nachweisung des Giftes anzustellen.

3) Wir dürfen nicht zugeben, dass, wenn sonstige Gründe zur Annahme geschehener Vergiftung hindrängen, der negative Ausfall der chemischen Untersuchung dieselben immer vernichte. Die Gründe hierfür sind theils schon früher angedeutet, theils sind sie darin zu suchen, dass der Verlauf der Intoxication bei einzelnen Giften ein ziemlich langsamer ist, so dass das Gift, wenn die Untersuchung angestellt wird, nicht mehr im Körper anwesend zu sein braucht. Ferner sind manche Gifte so leicht zersetzlich, dass sie, noch ehe ihre Wirkung zu Ende ist, bereits zerstört werden, oder doch bald nachher völlig vernichtet sind.

4) Der negative Ausfall chemischer Untersuchungen kann nur selten eine Entlastung vom vorhandenen Verdachte der Vergiftung bewirken. Möglich wäre dieselbe bei einem Gifte, welches schnell tödlich wirkt, bevor es aus dem Körper entfernt sein konnte, für welches ferner sehr genaue chemische Nachweisungsmethoden vorliegen und welches endlich den zersetzenden Einflüssen des lebenden Körpers und den Fäulnissprocessen in und ausserhalb einer Leiche einen bedeutenden Widerstand entgegenstellen kann (Strychnin), falls es nicht gelingt, in irgend einem Theile des Körpers das Gift nachzuweisen.

5) Eine *quantitative* chemische Untersuchung muss unbedingt da verlangt werden, wo das beobachtete Gift oder seine nächsten Zersetzungsproducte zu den normalen Bestandtheilen des Untersuchungsobjectes gezählt werden können, oder wo doch die Vermuthung nicht abgewiesen werden kann, dass kleine Mengen dieses Giftes, die an sich keine oder geringere üble Folgen zu bedingen vermochten, auch zufällig in das Object gelangen könnten. Die Zuverlässigkeit des so erlangten Resultates ist aber immer keine unbedingte. Wir können nicht erwarten, alles einem lebenden Körper zugeführte Gift nach dem tödlichen Ausgange der Vergiftung wiederzugewinnen. Wir können auch die Vertheilung, die die meisten Gifte im Körper erfahren, nicht genau berechnen. Nur dann ist ein erwünschter Ausfall zu erwarten, wenn, was in der Praxis allerdings meistens geschieht, weit mehr eines Giftes gereicht oder genommen worden, als zur Tödtung nothwendig ist.

6) Wenn man in einem Speiserest, den ein Erkrankter zurückgelassen, Gift nachweisen kann, dessen bekannte Wirkungsweise nicht vollkommen die Art der Erkrankung erklären kann, so ist, falls der Tod nicht erfolgt, die Vergiftung eigentlich nur dann erwiesen, wenn man das Gift oder seine nächsten nur für dasselbe charakteristischen Zersetzungsproducte im Blute oder in den Excreten des Körpers, namentlich im Harne nachweisen kann. Dasselbe gilt, wenn bei der Untersuchung von Erbrochenem [1]) ein solches Gift gefunden worden. Wenn man im Inhalte des Darmtractus einer Leiche ein solches Gift findet, so ist auch hier die geschehene Vergiftung als Todesursache nur dann erkannt, wenn man darzuthun vermag, dass das Gift resorbirt worden.

§. 13. Leider liegen uns bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die Stoffe, auf welche wir unsere Aufmerksamkeit zu richten haben, nur selten im isolirten Zustande vor. In der Mehrzahl der Fälle sollen wir dieselben in mehr oder minder complicirten Gemengen oder Verbindungen aufsuchen. In diesen ist der directe Nachweis eines bestimmten Giftes schon deshalb nicht thunlich, weil durch die begleitenden Stoffe die Reactionen desselben entweder völlig verhindert oder doch so bedeutend modificirt werden, dass eine sichere Erkennung und eine bestimmt formulirte Aussage über Vorhandensein oder Fehlen des Giftes unmöglich ist.

Dem Nachweis, dass ein Gift und was für ein Gift in einer zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, muss aus letzterem Grunde eine mehr oder minder weitgehende Metamorphose der zu untersuchenden Substanzen vorangeschickt werden, welche den Zweck hat, fremde, nicht giftige Bestandtheile des Objectes entweder völlig zu zerstören, fortzuschaffen, oder für die anzustellenden analytischen Versuche unschädlich zu machen. In manchen Fällen können wir uns auch damit begnügen, den giftigen Stoff für sich abzuscheiden, ohne die übrigen ihn begleitenden Gemengtheile wesentlich zu alteriren (Phosphor, Blausäure). Jedenfalls handelt es sich hier nur um einen für diesen speciellen Zweck angewandten Theil der analytischen Chemie.

§. 14. Bei Auswahl der für die gerichtlich chemische Analyse zu empfehlenden Abscheidungsmethoden der Gifte sind folgende allgemeine Regeln zu berücksichtigen:

---

[1]) Leider ist das Erbrechen gerade meistens das erste Anzeichen, welches für Vergiftung spricht und sehr oft wird dabei nicht daran gedacht, ein wie wichtiges Indicium hier gewonnen werden kann. War das Gefäss, in dem man die erbrochenen Substanzen aufgefangen, unrein, oder musste man letztere vom Boden auflesen, so kann man oft das gewonnene positive Resultat einer Untersuchung auf Gifte nicht ausnutzen. Allenfalls dann könnte dasselbe einigen Werth erlangen, wenn man später auch das Vorhandensein desselben Giftes im Körper auf anderem Wege darzuthun vermag, insofern als es wahrscheinlich machen kann, dass zu der Zeit, als das Erbrechen stattfand, bereits das Gift im Körper gewesen.

a. Wenn dem Gerichts-Chemiker eine hieher gehörige Untersuchung übertragen wird, so wird nur verhältnissmässig selten die Frage ausgesprochen, ob ein bestimmtes, namhaft gemachtes Gift vorhanden. Ist dies geschehen, so wird man natürlich zunächst auf das fragliche Gift prüfen und ebenso auch das Recht haben, einen bedeutenden Theil des vorhandenen Materials zu seiner Ermittelung zu verbrauchen. Selten wird aber der Chemiker sich damit begnügen können, auf die ihm angedeuteten Stoffe zu reagiren und die gestellte Frage mit Ja oder Nein zu antworten. Es ist eben nicht allein Pflicht nachzuweisen, ob ein Gift vorhanden, sondern es muss im Interesse der gerichtlichen Verfolgung eines Verbrechens oder zur Klärung eines Unglücksfalles wünschenswerth erscheinen, dass er ferner constatire, ob ausser dem erwarteten Gifte noch andere schädliche Substanzen zugegen sind [1]).

b. Wir besitzen vorläufig keinen Weg, um durch ein und dieselbe Manipulation ermitteln zu können, ob überhaupt ein Gift vorhanden. Dagegen werden wir sehen, dass es gewisse Gruppen von Giften giebt, bei denen wir durch dieselbe Operation zu erfahren vermögen, ob ein Repräsentant der betreffenden Gruppe anwesend. Die erste Folgerung, die sich uns angesichts dieser Thatsachen aufdrängen muss, ist die, dass bei der Auswahl der Abscheidungs- und Trennungsmethoden diejenige den Vorzug verdient, welche gestattet, eine möglichst grosse Anzahl von chemisch ähnlichen Giften auf einmal in eine solche Form zu bringen, dass sie durch die gewöhnlichen analytischen Hülfsmittel constatirt werden können und dass stets diejenige Reaction die meisterwünschte sein muss, welche An- oder Abwesenheit möglichst vieler verschiedener schädlicher Stoffe wahrscheinlich machen kann. Wenn wir bei den meisten metallischen Giften finden, dass ihre Reactionen durch organische Stoffe beeinträchtigt oder verhindert werden, so würde uns diejenige Abscheidungsmethode die meist erwünschte sein, durch die wir alle solche Gemenge in einen Zustand zu bringen vermögen, welcher directe Prüfung auf die einzelnen dieser Metalle gestattet. Und wenn uns z. B. der Schwefelwasserstoff erlaubt, durch charakteristische Niederschläge, welche er mit den meisten metallischen Giften giebt, Anwesenheit irgend eines derselben zu beweisen, so ist es klar, dass wir ihn zunächt andern Reagentien vorziehen, die uns nur die Gegenwart eines oder weniger dieser Metalle andeuten können.

c. Es muss wünschenswerth erscheinen, bei Abscheidung und Nachweisung eines Giftes möglichst wenig den ganzen Complex des Objectes zu alteriren. Sehr bald werden wir sehen, dass die für Ausscheidung metallischer Gifte gebräuchlichen Methoden meistens auf vollständige Zer-

[1]) Bei uns in Russland wird allerdings durch das Gesetz nur verlangt, dass der Chemiker ein Gift nachweise; es wird ihm indessen freigestellt, ob er noch auf andere Gifte forschen will.

störung der beigemengten organischen Stoffe abzielen. Bei dieser Gelegenheit werden wir selbstverständlich auch beigemengte organische Gifte vernichten. Letzterer Umstand muss entschieden als ein Nachtheil der Methode bezeichnet werden, der sich allerdings augenblicklich nicht vermeiden lässt, uns aber veranlassen muss, nach neuen Methoden zu suchen, die den Uebelstand umgehen. Das Ideal für gerichtliche Chemie ist das, Methoden zu finden, die uns gestatten, aus Gemengen verschiedener Stoffe durch ein und dieselbe Operation möglichst viel Gifte abzutrennen und dabei die sonstig vorhandenen Stoffe soweit unversehrt zu lassen, dass das Material noch auf andere Gifte untersucht werden kann.

d. Sicher muss es für den Richter auch von der grössten Wichtigkeit sein, zu erfahren, in welcher Form ein Gift in ein dem Chemiker vorgelegtes Object gelangte. Wenn die Untersuchung auf metallische Gifte Gegenwart von Quecksilber ergeben hat, wird z. B. die weitere Frage entstehen, in welcher Verbindungsform war es, als es in das Untersuchungsobject gelangte? Ist es als wenig gefährlicher Calomel, oder als stark giftiger Sublimat, ist es als fast unschädlicher Zinnober, oder als in doppelter Beziehung schädliches Cyanquecksilber angewendet worden? Bei Benutzung der gewöhnlich gebräuchlichen Abscheidungsmethoden des Quecksilbers würde z. B. Cyan verloren sein. Wunsch muss hier bleiben, eine Methode zu gewinnen, die uns gestattet, das Cyanquecksilber als solches wieder abzuscheiden. Selbstverständlich kann solch eine Aufgabe absolut nie gelöst werden, da ja eben meistens der zu suchende Stoff in Gemengen mit anderen vorliegt, die selbst oder deren Zersetzungsproducte in vielen Fällen die Integrität der ursprünglich angewendeten Substanz mehr oder minder tief erschüttern. Indessen werden wir doch hie und da Beispiele vorführen, wo die Entscheidung der oben angeregten Frage möglich sein kann.

e. Aus dem Gesagten geht ferner schon zum Theil hervor, wie wünschenswerth es ist, das uns übergebene Material so einzutheilen, dass auf möglichst viele Klassen von Giften untersucht werden kann. Wenn wir eine gesonderte Portion des Objectes zur Untersuchung auf Metallgifte, eine andere auf Alkaloide, eine dritte auf Phosphor etc., eine vierte auf Säuren zu verwenden haben und dabei bedenken, dass das Gift meist nur in geringer Menge erwartet werden darf, so wird möglichste Oekonomie dringend geboten erscheinen. Sollte keine Vermuthung über die Beschaffenheit des zu erwartenden Giftes vorliegen, so könnte man das zur Verfügung stehende Material [1]) folgendermassen eintheilen. Man nimmt:

1) Zur Untersuchung auf Gifte aus der Zahl der schweren und leichten Metalle [alkalische Laugen etc. [2])]:

---

[1]) Das heisst die Substanz, welche übrig bleibt, nachdem das zur Controlle-Untersuchung und für die Vorversuche bestimmte Quantum abgenommen worden.

[2]) Auf letztere ist nur zu untersuchen, wenn nach den Vorproben (siehe diese) ihre Gegenwart wahrscheinlich wurde.

a. vom Magen [1]), Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
c. von der Leber, Milz, Pancreas, sowie vom Hirne, den Lungen, Nieren, vom Muskelfleische etc., falls diese vorliegen, ein Drittel,
d. von Blut und Harn ein Drittel.

2) Zur Untersuchung auf Alkaloide [2]), Ammoniak und Ammoniakderivate (Anilin etc.), Cantharidin, Pikrotoxin:
a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem, Speiseresten ein Fünftel,
b. vom Darme und Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
c. von der Leber, Milz, vom Hirne etc. ein Fünftel,
d. von Blut und Harn ein Fünftel.

3) Zur Untersuchung auf stark ätzende oder giftige Säuren, soweit diese in den betreffenden Objecten vorhanden sein können:
a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
b. vom Darme und Darminhalte, von den Faeces ein Achtel,
c. von der Leber, Milz etc. ein Fünftel,
d. von Blut und Harn ein Fünftel.

4) Zur Untersuchung auf flüchtige indifferente Gifte (Alkohol, Chloroform, Nitrobenzin, ätherische Oele etc.), Jod, Chlor, Cyanverbindungen und auf Phosphor:
a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
c. von der Leber, Milz, dem Hirne etc. ein Fünftel,
d. vom Blute und Harne ein Fünftel.

Es wird ferner wünschenswerth erscheinen, mittelst gewisser wenig Material erfordernder Vorversuche Fingerzeige über Anwesenheit oder Abwesenheit einzelner Klassen von Giften zu erlangen.

f. Für die Untersuchung auf einzelne Gifte existirt in Russland ein Reglement [3]). Schon die flüchtige Einsicht in dasselbe beweist, dass es dem Bedürfnisse nicht genügt. Ich muss mich überhaupt gegen jeden Zwang aussprechen, den man dem chemischen Experten durch vorgeschrie-

[1]) Man sollte niemals den Magen- oder Darminhalt ohne die Wandungen der Organe untersuchen, selbst nicht bei Untersuchung auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide.

[2]) Die Untersuchung auf Alkaloide ist hier die Hauptsache, die nicht unterlassen werden darf, selbst wenn die Vorproben auf sie negativ ausgefallen sind. Auf die übrigen genannten Stoffe untersucht man nur, wenn nach den Vorproben ihre Gegenwart zu erwarten steht.

[3]) Правила производства судебно-химическихъ изслѣдованій внутренностей и тому подобныхъ веществъ, для открытія въ нихъ присутствія металлическихъ ядовъ.

bene Schemata für den Gang der Untersuchung auferlegt. Wenn es selbstverständlich ist, dass man nur solche Leute zu Experten wählen darf, die ihrer Aufgabe gewachsen, so ist es auch dringend wünschenswerth, ihnen die Auswahl der bei der einzelnen Untersuchung einzuschlagenden Methode zu überlassen. Der Expert, da er das Protokoll seiner Untersuchung ausführlich zu bearbeiten hat, wird schon desshalb den Gang der Untersuchung so einrichten, wie er es vor sich und der Wissenschaft verantworten kann. Ausserdem steht ja auch nichts im Wege, denselben Seitens des Staates für begangene Fehler zur Verantwortung zu ziehen.

g) Da es wünschenswerth ist, mit ein und derselben Portion eines Untersuchungsobjectes Reactionen auf möglichst viel Gifte anzustellen, muss so lange als irgend möglich vermieden werden, als Reagentien Stoffe anzuwenden, die selbst zu einer Vergiftung dienen können.

Es ist ferner nothwendig, dass alle Geräthe, namentlich die Porzellan- und Glasgefässe, welche bei den einzelnen Untersuchungen benutzt werden, frei von schädlichen Stoffen sind (Blei etc.). Gerade der Umstand, dass Glas und Porzellan mit grosser Energie auf ihrer Oberfläche fremde Stoffe festhalten, die selbst durch Ausspülen nicht immer zu entfernen sind, hat hie und da zu der Verordnung geführt, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nur neue Glas- und Porzellangefässe anzuwenden. Wenn diese letztere Maassregel allerdings etwas zu pedantisch sein mag, so muss der Chemiker sich doch in jedem einzelnen Falle vor der Anwendung Gewissheit verschaffen, dass seine Geräthschaften frei von anhängenden Giften sind [1]).

h) Endlich muss die grösste Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass die in der gerichtlichen Analyse angewendeten Reagentien möglichst rein sind, und dass namentlich solche Verunreinigungen, welche selbst zu den Giften gerechnet werden dürfen (Arsen in Schwefelsäure, Salzsäure) nicht vorhanden sind. Wir werden das nächste Kapitel einer Besprechung der wichtigeren Reagentien und ihrer Prüfung widmen und wollen hier nur noch bemerken, dass der chemische Expert nicht allein von der Reinheit seiner Chemicalien sich selbst überzeugen muss, sondern auch in seinem Untersuchungs-Protokoll hervorheben, dass dies in der That geschehen.

---

[1]) Namentlich wäre bei Porzellangefässen des Umstandes zu gedenken, dass sie beim Gebrauch leicht Risse in der Glasur erhalten, in die sich schädliche Stoffe ablagern können, welche selbst durch sehr vorsichtige Reinigung schwer zu entfernen sind.

II. Die wichtigeren in der gerichtlich chemischen Analyse anzuwendenden Reagentien und ihre Prüfung auf Reinheit.

§. 15. 1) **Wasser.** Alles bei gerichtlich chemischen Untersuchungen verbrauchte Wasser muss destillirtes Wasser sein.

Es wird zweckmässig sein, vor Beginn der Untersuchung eine Flasche, welche die voraussichtlich nöthige Menge Wasser fasst, zu füllen, von dieser eine Probe soweit nöthig auf die Reinheit zu prüfen und später zu den einzelnen Versuchen von diesem Wasser zu nehmen.

Die Prüfung richtet sich

a. auf feste Bestandtheile überhaupt. Man verdunstet einen oder einige Tropfen des Wassers vorsichtig auf einer Glasplatte. Wenn hiebei wohl allerdings immer eine Spur eines Rückstandes bleiben wird, so gelingt es bei einiger Uebung doch leicht zu beurtheilen, ob grössere Mengen fester Bestandtheile vorhanden, als unvermeidlich sind. In zweifelhaften Fällen macht man Gegenversuche mit aus Glasretorten destillirtem Wasser.

b. Metallische Beimengungen, namentlich Kupfer, Arsen, Blei. Das in Apotheken vorräthige destillirte Wasser wird hie und da in nicht oder schlecht verzinnten kupfernen Destillationsvorrichtungen dargestellt. In solchen Fällen ist eine Verunreinigung mit Kupfer nicht selten. Derartiges Wasser in der Porzellanschale, etwa auf $^1/_{10}$ seines Volums verdunstet, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, nimmt sogleich oder nach einigem Stehen eine rothbraune Färbung an. Ist keine andere als die angegebene Destillationsvorrichtung vorhanden, so rectificirt man sich die nöthige Menge aus Glasretorten. Die Prüfung auf Arsen kann mit derjenigen der Schwefelsäure, des Zinks u. s. w. vereinigt werden (vergl. Schwefelsäure). Auf Blei, welches in das Wasser gelangen kann, wenn dieses vorübergehend in bleihaltigen Gefässen aufbewahrt worden oder wenn es mit Bleilöthung in Berührung gekommen ist und auf das in diesem Falle immer untersucht werden muss, prüft man, indem man einige Pfunde auf $^1/_{10}-^1/_{20}$ eindampft, zum Rest 1—2 Tropfen Essigsäure hinzufügt und gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Entsteht hiebei ein schwarzer Niederschlag, oder auch nur eine schwarze oder grauschwarze Färbung, so ist das Wasser zu verwerfen, mag sich nun diese Färbung als durch Blei oder ein anderes Metall bedingt herausstellen.

c. Bei der Prüfung auf einzelne Alkaloide oder auf Salpetersäure könnte es nothwendig werden, ein Wasser anzuwenden, welches möglichst frei von salpetrig- und salpetersaurem Ammoniak ist. Man prüft auf vorhandene Salpetersäure mit Bruein, indem man eine Lösung desselben (1 Th. Bruein in 1000 Th. reinem Wasser) in ein Spitzglas bringt, ein gleiches Volum des zu prüfenden Wassers zufügt, und ebenso ein Volum reiner (salpetersäurefreier) Schwefelsäure so zumischt, dass diese eine untere Flüssigkeitsschicht bildet. Eine an der Berührungsstelle eintretende rothe Färbung zeigt Salpetersäure an. Salpetrige Säure erkennt man durch Zusatz von 2 Tropfen eines Jodkaliumstärkekleisters (1 Theil reines Jodkalium, 20 Theile Amylum auf 500 Theile reines Wasser) zu einer Mischung von 6 – 8 Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure und 10 CC. des fraglichen Wassers. Bei Gegenwart der zu suchenden Säure tritt die blaue Färbung des Jodamylum ein. Ammoniak zeigt sich durch eine weisse Trübung an, wenn man zu 40 CC. des Wassers 5 Tropfen einer Sublimatlösung (nicht stärker als 1:30) und 5 Tropfen einer Pottaschelösung (1:50) zusetzt. Die beiden letztbezeichneten Reactionen treten nach Verlauf von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ein. Um dem Wasser eine Beimengung der letztgenannten 3 Stoffe zu nehmen, genügt es, dasselbe aus einer Glasretorte zweimal zu rectificiren, das erste Mal über Aetznatron, das zweite über reine Schwefel- oder Phosphorsäure.

d. Endlich kann es hie und da wünschenswerth erscheinen, ein Wasser zu haben, welches frei von organischen Beimengungen ist. Man erhält ein solches, wenn man die letztbeschriebene Rectification über Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas übermangansaurem Kali vornimmt und erkennt auch eine Verunreinigung des Wassers daran, dass auf Zusatz von reiner Schwefelsäure und einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zum vorher auf 60°—70° C. erwärmten Wasser die ursprünglich schön rothe Farbe der Flüssigkeit (innerhalb einiger Minuten) allmählig theilweise oder ganz schwindet.

2) **Alkohol und Aether** werden für die meisten Fälle im Handel rein genug vorliegen. Ist namentlich bei ersterem eine Verunreinigung mit festen Stoffen, mit Kupfer etc. zu vermuthen, so erkennt und entfernt man diese wie beim Wasser. Zu einzelnen Zwecken kann es nothwendig sein, absoluten Aether zur Verfügung zu haben; man stellt sich denselben am besten selbst dar durch Rectification des käuflichen Präparates über entwässertem Chlorcalcium, nachdem man mit diesem 24—48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen.

Wenn schlechthin von Alkohol die Rede ist, so verstehe ich darunter den Alkohol vini der Pharmacopöe (mit 90 Volumproeenten). Ebenso ist dort, wo nicht ausdrücklich wasserfreier Aether verlangt ist, die Anwendung eines Aethers von 0,725 – 0,728 spec. Gew. statthaft.

3) **Schwefelsäure** muss für die meisten Fälle in Form des Acid. sulfuricum depurat. der Pharmocopöe angewendet werden. Man hat folgende Verunreinigungen zu vermeiden:

a. Organische Stoffe, die leicht an einer dunklen Färbung der Säure erkannt werden. Sind solche organische Stoffe nachweisbar, so wird auch oft schweflige Säure vorhanden sein. Man rectificirt, um beide Verunreinigungen zu entfernen, aus Glasretorten, unter Zusatz von etwas krystallisirtem übermangansaurem Kali, indem man die Retorte mindestens so tief in ein Sandbad legt, dass das Niveau der in ihr befindlichen Flüssigkeit gleich hoch mit der Oberfläche des Sandes. Man hat vorsichtig zu erhitzen, um Spritzen zu vermeiden.

b. Arsensäure und arsenige Säure. Es kann hier die Prüfung der Schwefelsäure mit der des Zinks und des destillirten Wassers vereinigt werden. Man verdünnt, um diese Stoffe zu prüfen, einige Unzen der Schwefelsäure mit 7—8 Gewichtsth. des destillirten Wassers, welches im Verlauf der Untersuchung verwendet werden soll, übergiesst, nachdem das Gemenge erkaltet, in einer Flasche mit demselben eine Probe des zu verwendenden Zinks, lässt das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr strömen und dann durch ein längeres Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase an die Luft austreten. Wird ein an die Austrittsstelle gebrachtes mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd getränktes Stück schwedisches Filtrirpapier nicht gebräunt[1]), scheidet sich ferner, wenn das Glasrohr an einer Stelle rothglühend gemacht, hinter derselben auch nach halb- bis einstündigem Durchleiten durch den glühenden Theil des Rohres kein Arsenspiegel ab, so können Schwefelsäure, Wasser und Zink als genügend rein angesehen werden. (Vergl. die Einzelheiten der Prüfung weiter unten Artikel Arsen. §. 41. I.)

Um Schwefelsäure von Arsen zu reinigen, empfiehlt sich die Rectification derselben bei Gegenwart von übermangansaurem Kali. (Vergl. a.)

c. Schwefelsaures Bleioxyd. Man vermischt mit 4—5 Raumtheilen guten Schwefelwasserstoffwassers. Eintretende Bräunung zeigt in den meisten Fällen Blei an, verlangt aber stets Rectification der Schwefelsäure.

d. Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eine Beimengung dieser letztern ist namentlich bei einigen Untersuchungen auf Alkaloide nachtheilig. Man erkennt

[1]) Das Ausbleiben der Färbung beweist die Abwesenheit von Arsen vollkommen genügend, während das Eintreten derselben nicht nothwendig auf Arsen schliessen lässt, da auch Schwefelwasserstoff, durch secundäre Zersetzung der Schwefelsäure entstanden, dieselbe bedingen könnte.

durch Brucinlösung (vergl. l, c.) und beseitigt die Verunreinigung durch Rectification unter Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak (auf ℔j Säure etwa 3ij), wobei der Theil des Destillates, der mit Brucin keine Salpetersäurereaction giebt, gesondert aufgefangen wird.

4) **Salzsäure.**

a. Die Prüfung derselben lässt sich, da vorzugsweise auf Verunreinigung mit Metallen (Arsen, Blei) Rücksicht genommen werden muss, mit der des chlorsauren Kalis verbinden. Man nimmt von letzterem etwa 2 Drachmen, übergiesst in einem Kolben mit etwa einer Unze Salzsäure, erhitzt bis die Chlorentwickelung aufhört, bringt nach und nach so viel Salzsäure hinzu, bis die letzte Portion keine neue Chlorentwickelung verursacht, lässt dann die Flüssigkeit erkalten, erhitzt einen Theil mit Schwefelsäure bis keine Salzsäure mehr entweicht und untersucht den Rückstand, nachdem er mit Wasser verdünnt und abgekühlt worden[1]) (nach 3 b.) auf Arsen, den andern mittelst Schwefelwasserstoff auf sonstige giftige Metalle. Es darf nach längerem Einleiten des letzteren kein dunkel gefärbter Niederschlag entstehen.

Die Reinigung der Salzsäure von Arsen, Blei, Kupfer etc. kann mit Schwefelwasserstoff geschehen. Man verdünnt mit etwa gleichem Volum Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt nach einiger Zeit und entfernt endlich den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen im Wasserbade[2]).

b. In einzelnen Fällen kann es nöthig werden, eine Salzsäure zu haben, die kein freies Chlor enthält. Solche reine Salzsäure darf mit einer Lösung von (jodsäurefreiem) Jodkalium und etwas Stärkmehlkleister versetzt innerhalb der ersten Minute nicht blau werden. Man reinigt durch Schütteln mit etwas Quecksilber und Destilliren der wieder abgestandenen Säure aus Glasretorten.

c. Ebenso kann hie und da ein Gehalt der Salzsäure an Schwefelsäure schädlich sein. Derselbe wird durch den weissen Niederschlag, den die verdünnte Säure mit Chlorbaryum giebt, constatirt und durch vorsichtige Rectification beseitigt.

d. Eine Verunreinigung mit Eisenchlorid wird an der blauen Farbe erkannt, die sich in einer mit Wasser verdünnten Probe der Säure nach Zusatz von gelbem Blutlaugensalz zeigt. Auch sie kann durch erneuerte Destillation beseitigt werden.

Unter Salzsäure von gewöhnlicher Concentration verstehe ich die Säure der Pharmacopöe mit 24,5 % wasserfreier Säure (spec. Gew. = 1,120).

5) **Salpetersäure.** Man gebraucht theilweise die sogenannte rauchende Salpetersäure, theilweise das Acid. nitricum purum der Pharmacopöe, letztere will ich in der Folge als „Säure von gewöhnlicher Concentration" bezeichnen. Sie hat ein spec. Gew. = 1,2 und enthält 28 % wasserfreie Säure.

a. Während bei ersterer vorzugsweise auf möglichst hohen Gehalt an Untersalpetersäure zu sehen, ist ein solcher in der letztern möglichst zu vermeiden und eine farblose Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur keine rothen Dämpfe entlässt, zu wählen. Wo der Gehalt an Untersalpetersäure vollständig umgangen werden soll, kann man sich durch die Prüfung mit Jodkaliumkleister (l. c.), die man mit der stark verdünnten Säure vornimmt, Gewissheit von der Abwesenheit derselben verschaffen. Eine Reinigung von salpetriger Säure dürfte durch Rectifikation allein zu beschaffen sein, wobei man den erst übergehenden Theil des Destillates gesondert auffängt und verwirft.

b. Ein Gehalt an Salzsäure oder Schwefelsäure wird resp. mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum ermittelt. Bei der Rectification verunreinigter Säure ist die Salzsäure im ersten Destillat, die Schwefelsäure in dem zuletzt in der Retorte bleibenden Rückstande zu suchen.

---

[1]) Hat die in 3 b. beschriebene Unters. von Zink, Schwefelsäure und Wasser in diesen 3 Subst. die Abwesenheit von Arsen genügend ergeben, so kann man zu der dort vorhandenen Flüssigkeit sofort die hier vorliegende Probe zusetzen.

[2]) Eine andere Methode vergl. Apotheker Jahrg. V. p. 211.

e. Verunreinigung mit giftigen Metallen wird im Ganzen selten vorkommen. Man kann auf eine solche prüfen, indem man eine Probe der Salpetersäure bis auf einen kleinen (noch flüssigen) Rückstand verflüchtigt, diesen mit Wasser verdünnt und auf gewöhnliche Weise mit Schwefelwasserstoff etc. untersucht. Die Untersuchung auf Arsen kann mit der des Ammoniaks verbunden werden. Man versetzt eine Probe des zu verbrauchenden Aetzammoniaks mit einigen Tropfen Schwefelsäure und sättigt dann die Flüssigkeit genau mit der fraglichen Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird verdunstet, bis das Wasser und das salpetersaure Ammoniak verflüchtigt sind, der Rückstand von schwefelsaurem Ammoniak wird nach 3 b. geprüft.

6) **Essigsäure** soll frei von brenzlichen Stoffen, Schwefelsäure und schwefliger Säure sein. Rectification unter Zusatz von etwas saurem chromsaurem Kali befreit von allen genannten Verunreinigungen. Auf brenzliche Stoffe und schweflige Säure untersucht man die (etwas verdünnte) Säure durch Versetzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali; die zuerst sichtbare rothe Färbung der Flüssigkeit darf in den ersten Minuten nicht verblassen. Auf schweflige Säure allein untersucht man mit Schwefelwasserstoffwasser. Die mit diesem gemischte Flüssigkeit darf in den ersten Minuten nicht von ausgeschiedenem Schwefel trübe werden. Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum erkannt.

7) **Schwefelwasserstoff** wird durchgängig am besten im Gaszustand angewendet. Man entwickelt ihn aus Einfach-Schwefeleisen mit einer Mischung von 1 Th. englischer Schwefelsäure und 10—12 Th. Wasser. (Aus concentrirteren Mischungen scheidet sich bald Eisenvitriol krystallinisch ab, weshalb man auch nach Aufhören der Entwicklung diese nicht durch Nachgiessen von Säure wieder herstellen darf, sondern durch Vertauschen der Flüssigkeit mit neuer Säuremischung.) Statt der Schwefelsäure kann auch eine mit etwa 2 Theilen Wasser verdünnte rohe Salzsäure angewendet werden. Das zu verwendende Schwefelwasserstoffgas muss durch destillirtes Wasser (in einer Wulf'schen Flasche) gewaschen worden sein. Zweckmässig ist es für gerichtlich chemische Untersuchungen, einen Apparat zur Verfügung zu haben, der einen gleichmässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas giebt. Unter den vielerlei Constructionen von derartigen Apparaten will ich nur einen hervorheben.

Fig. 1.

(Fig. I.) A ist eine etwa 1—1½ Liter fassende Flasche, die nach unten zu mit einem Tubulus versehen ist. In derselben befindet sich eine etwa 2 Zoll hohe Schicht von groben Kohlenstücken oder Porzellanscherben und auf diesen Schwefeleisen, ebenfalls in groben Stücken, so dass die Flasche fast gefüllt ist. Im Halse der Flasche ist mittelst eines Korkes ein Glashahn R luftdicht eingesetzt, der durch ein Kautschukrohr mit der Wulf'schen Flasche verbunden wird, in der das Gas gewaschen werden soll. Die Flasche B enthält die Säuremischung; beide Flaschen communiciren durch ein an ihrem untern Tubulus angebrachtes Kautschukrohr. Beim Oeffnen des Hahnes bei R muss Säure in die Flasche A treten, welche nun Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach dem Schliessen des Hahnes wird die Säure wieder in B getrieben. Man kann, wenn der Apparat in Ruhe ist, die Flasche A höher stellen als B und falls einmal ein Gasstrom unter starkem Druck austreten soll, umgekehrt die Flasche B auf erhöhte Unterlage bringen.

Soll Schwefelwasserstoffwasser zur Verwerthung kommen, so muss es frisch bereitet und farblos klar sein. Da Weingeist weit mehr Schwefelwasserstoff absorbirt und diese Lösung weit haltbarer ist, so kann man sich zu manchen Zwecken einer solchen bedienen.

8. **Schwefelammonium** wird am besten frisch bereitet durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoff in reine Aetzammoniak-Flüssigkeit. Für die meisten Zwecke wird es wünschenswerth sein, es möglichst frei von überschüssigem Schwefel (farblos) zu haben.

9. **Kalihydrat (Natronhydrat)** werden meistens in wässrigen Lösungen verbraucht. Sie müssen aus möglichst reinen Kali- und Natronsalzen bereitet sein. Wo nicht besonders die Concentration genannt worden, ist unter „Kali- und Natronlauge" eine Lösung zu verstehen, die etwa 25—30 % der Hydrate enthält. In den meisten Fällen hat man folgende Verunreinigungen zu vermeiden:

a. Kupfer (aus der Pottasche oder der Soda stammend) und andere giftige Metalle. Man neutralisirt eine Probe der zu prüfenden Substanz mit reiner Schwefelsäure und prüft nach 1, b. — Wo eine eisenfreie Lauge angewendet werden soll, darf eine Probe derselben, mit Schwefelwasserstoffwasser gemischt, keine dunkle Färbung erkennen lassen.

b. Organische Stoffe. Sie werden theilweise schon durch eine gelbliche Färbung der Substanz verrathen. Reines Kali und Natron, mit reiner Schwefelsäure etwas übersättigt, darf übermangansaures Kali nicht entfärben.

c. Salpetersaure Salze. In einer mit reiner Schwefelsäure neutralisirten Probe erkennt man die Nitrate mit Brucin. (l. c.)

d. Will man einmal sicher sein, dass eine Lauge frei von schwefelsauren Salzen und Chloriden ist, so prüft man auf erstere, nachdem man mit reiner Salpetersäure etwas übersättigt hat, mittelst salpetersaurem Baryt auf letztere durch salpetersaures Silberoxyd.

10. **Ammoniak.** Man benutzt gewöhnlich den Liquor ammonii caustici der Pharmacopöe, der 0,96 sp. Gew. besitzt und 10 % Ammoniak enthält. Man hat bei der Prüfung auf verunreinigende Stoffe vorzugsweise zu beachten:

a. Kupfer und andere giftige Metalle.

b. Organische (bituminöse) Stoffe. Zur Aufsuchung beider Klassen sind bereits die nöthigen Anweisungen gegeben. Brenzliche Stoffe würden sich auch durch den Geruch verrathen, wenn man mit Schwefelsäure das Ammoniak neutralisirt hat.

11. **Magnesia** kann auf kohlensaure Magnesia und auf einen Gehalt an schwefelsauren Salzen und Chloriden geprüft werden.

12. **Salpetersaures und schwefelsaures Silberoxyd.** Es genügt, die für gewöhnlich in den Officinen vorkommenden Präparate zu benutzen; von ersterem ist (um Gegenwart freier Säure zu vermeiden) das geschmolzene Salz vorzuziehen.

Eine concentrirte wässrige Lösung desselben darf sich beim Verdünnen mit mehr Wasser nicht trüben.

13. **Eisenchlorid** wird am besten in Form des sublimirten Präparates (Ferrum sesquichloratum sublimatum) angewendet.

14. **Kaliumeisencyanür.** Das im Handel vorkommende Salz braucht nur umkrystallisirt zu sein.

15. **Salpetersaures Natron, Kali und Ammoniak.** Man hat vorzugsweise sich von der Abwesenheit des Arsen zu überzeugen. Man prüft nach dem Austreiben der Salpetersäure durch freie Schwefelsäure im Marsch'schen Apparate.

16. **Weinsäure** sei möglichst frei von Schwefelsäure (und Blei).

17. **Amylalkohol** muss den Siedepunkt = 131°—132° C. besitzen und darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, namentlich keinen solchen, der braun ist, oder mit Schwefelsäure eine braune Farbe annimmt.

18. **Benzin** muss den Siedepunkt = 80°—81° C. zeigen. Im Uebrigen wie 17. Da beide letztgenannten Flüssigkeiten beim Aufbewahren an der Luft allmählig partiell zu schwer flüchtigen Verbindungen oxydirt werden, die mit Schwefelsäure dunkel gefärbte Lösungen geben, so muss man von Zeit zu Zeit (nach Verlauf einiger Wochen) wieder prüfen und wenn nöthig, durch Destillation reinigen.

19. **Zink.** Das im Handel vorkommende sogenannte Zincum destillatum (chemice purum) muss stets für unsere Zwecke gewählt werden. Man hat sich zu überzeugen, dass

a. kein Arsen vorhanden (3, b) und

b. kein Phosphor. Letzterer wird erkannt, indem man das nach 3, b. entwickelte Wasserstoffgas aus einer feinen Oeffnung von Platin treten lässt (vergl. Artikel Phosphor §. 560) und dasselbe entzündet. Es darf durchaus weder Saum noch Kern der Flamme grün gefärbt sein.

c. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure darf schliesslich kein Rückstand bleiben, in dem sich Blei, Antimon und andere Metalle nachweisen lassen.

20. **Metallisches Kupfer.** Im Handel existirt eine Sorte Cuprum purum in lamellis, die zu den hier vorliegenden Zwecken vollkommen genügt.

§. 16. Wenn es gewiss nicht als Regel aufgestellt werden darf, dass überall in der gerichtlichen Analyse nur die reinste Form des Filtrirpapiers, das sogenannte „schwedische" verbraucht werden dürfte, so ist doch darauf hinzuweisen, wie sehr oft im Handel äusserlich gute Sorten von solchem Papier vorkommen, die Gehalt an Eisenverbindungen, Kupfer, Blei und anderen metallischen Verunreinigungen zeigen. Solche Sorten sind unbedingt verwerflich und muss sich deshalb die vorher für nöthig erklärte Prüfung der Reagentien auch auf das Filtrirpapier ausdehnen.

Specieller Theil.

A. Vorproben.

§. 17. Hauptaufgabe der Vorversuche ist es, durch einzelne mit kleinen Mengen des Objectes angestellte Experimente Fingerzeige für An- oder Abwesenheit bestimmter Klassen von Giften oder einzelner Repräsentanten aus diesen zu erlangen; zu denselben darf höchstens ein Zwanzigstel des disponiblen Materials verwendet werden. Gemeinschaftlich mit diesen chemischen Vorproben kann man, wenn das Untersuchungsobject ein Gemenge mehrerer Stoffe darstellt, physikalische Prüfungen anstellen, die häufig wichtige Anhaltspunkte für den Gang der Untersuchung und für unsere endlichen Schlüsse gewähren können. Ich will, um Wiederholungen zu vermeiden, nur in allgemeinen Zügen die hier nöthigen Versuche andeuten und die nähere Beschreibung derselben für die Besprechung der einzelnen Gifte aufsparen. Man untersucht

1) Die Beschaffenheit der übergebenen Stoffe: ob sie fest, flüssig, ob sie Gemenge von festen und flüssigen Substanzen darstellen, wie die Consistenz derselben, und ob sich mit blossem oder bewaffnetem Auge einzelne Gemengtheile erkennen lassen. Bei Resten von Speisen, bei Erbrochenem, Faeces, bei Untersuchung mit den Inhalten des Darms und Magens ist namentlich letztere Frage besonders ins Auge zu fassen. Man wird zunächt zusehen müssen, welche Gemengtheile mit blossem Auge erkennbar sind. Später wird, nachdem man kleine Proben der Gemenge auf einer Glasplatte dünne ausgebreitet hat, zu prüfen sein, ob nicht mittelst der Loupe weitere Bestandtheile erkennbar werden und endlich das Mikroskop in derselben Absicht angewendet werden müssen. Bei der Untersuchung mit letzterem ist namentlich auf folgende Gegenstände besondere Aufmerksamkeit zu verwenden:

a. Krystallinische Substanzen. Dieselben könnten vorzugsweise von schwerlöslichen Stoffen herrühren: Arsenige Säure, Calomel, Quecksilberoxyd sind hier namentlich zu berücksichtigen. Finden sich krystallinische Stoffe, die Metallglanz besitzen, so wäre vorzugsweise an metallisches Arsen, Antimon, Schwefelantimon und dergleichen zu denken. (Metallglänzende Kügelchen würden vorläufig als metallisches Quecksilber gedeutet werden können.)

In manchen hierher gehörigen Fällen wird es von Nutzen sein, Schlemmversuche anzustellen. Namentlich wird es bei Vergiftungen mit

metallischem Arsen, arseniger Säure und dergleichen specifisch schweren Stoffen oft solchergestalt möglich sein, so viel des Giftes zu isoliren, um es an seinen charakteristischen Merkmalen zu erkennen. Selbstverständlich dürfen die abgeschlemmten Flüssigkeiten nicht verworfen werden, sondern sind dieselben für die spätere Untersuchung aufzubewahren.

b. Organisirte pflanzliche oder thierische Stoffe. Es sind dieselben namentlich bei der Untersuchung von Speiseresten, von Erbrochenem oder Faecal-Massen, ferner des Magen- und Darminhaltes von doppelter Bedeutung. Einmal ist es wünschenswerth zu wissen, woraus eine Speise besteht, oder was für Speisen ein Erkrankter oder unter verdächtigen Umständen Gestorbener zuletzt zu sich genommen, dann aber ist es interessant zu wissen, ob nicht etwa Formelemente vorhanden, die uns als Träger oder Begleiter des einen oder andern Giftes bekannt sind. Bruchstücke mit grünlichem oder bläulichem Metallglanz, im Uebrigen aber ohne krystallinische Structur, würden die Frage rechtfertigen, ob nicht etwa Canthariden nachweisbar sind. Solche Rudera bleiben oft wochenlang erhalten. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen würden uns ebenso die von der Oberfläche derselben stammenden Härchen (vergl. §. 300) auf den rechten Weg helfen können. Wären die Blätter der Juniperus Sabina, der Taxus baccata genossen, so würden sich von diesen ziemlich lange Ueberbleibsel erhalten. Auch die Samen des Bilsenkrautes, der Belladonna und des Stechapfels widerstehen lange der Zersetzung und zeichnen sich durch charakteristische Formen aus (§. 338).

Bei Beurtheilung der Frage, was für Nahrungsmittel vorliegen, würden uns oft vorhandene Stärkemehlkörnchen auf den rechten Weg leiten können. Es ist dies nicht nur insofern möglich, als bekanntlich die Form der in den verschiedenen vegetabilischen Nahrungsmitteln vorkommenden Kügelchen eine sehr verschiedene, oft für einzelne derselben ausserordentlich charakteristische ist (Kartoffeln, Reis, Cerealien, auch die in einzelnen giftigen Stoffen vorkommenden), sondern auch schon deshalb, weil der Zustand, in dem sie vorliegen, ob sie unversehrt, oder mehr oder weniger aufgequollen sind, uns ein Bild dafür gewähren kann, ob eine Nahrung in leicht verdaulicher Form, oder in schwer verdaulichem ungenügend vorbereitetem Zustande genossen worden.

Auf das Vorhandensein von Blutkörperchen, **Eiterkörperchen**, mikroskopischen Pilzen, Infusorien u. dergl. zu achten, kann für manche Fälle (Erbrochenes, Harn) geboten sein. Alle die Ergebnisse dieser Recherchen müssen genau zu Protokoll gebracht werden.

2) Man kann ferner schon aus der Farbe gewisse Schlüsse auf die Natur des Giftes thun. Findet sich Erbrochenes intensiv roth, blau oder violett gefärbt, so kann man an Gegenwart von Anilinfarben und die schädlichen Verunreinigungen derselben denken. Blaue Farbe könnte die Aufmerksamkeit auf Indigschwefelsäure, die mitunter anstatt der Schwefelsäure in verbrecherischer Absicht gebraucht wurde,

oder auf Cyanverbindungen leiten, violette Farbe auf Tollkirschen. Allerdings kann auch ein unschädlicher Stoff solche Färbungen bedingen, z. B. Heidelbeeren etc. Gelbe Färbung der Magen- und Darmwandung, selbst des Muskelfleisches, tritt bei Vergiftung mit Pikrinsäure ein. Gelbe Färbung von Erbrochenem oder Mageninhalt kann auch auf Auripigment, chromsaure Salze etc. deuten, grüne Farbe auf eine geschehene Reduction der letztern, auch auf Scheele'sches Grün. Rothe Färbungen können durch Realgar, Zinnober, Quecksilberjodid, Mennige bedingt sein. Schwarze durch Quecksilberoxydul, Kupferoxyd etc.

3) Ist die Reaction des zu untersuchenden Objectes auf Lackmus, Curcuma etc. zu controlliren. Starke Acidität dürfte in manchen Fällen Anlass geben, die Möglichkeit einer Vergiftung mit Säuren, mit Chlor oder Brom, Zinnchlorid, Antimonchlorid ins Auge zu fassen. Hervortretende Alkalescenz würde zur Prüfung auf ätzende Basen (Kali, Natron, Kalk, Baryt etc.) auffordern. Bei der Untersuchung von Körpertheilen kann die Prüfung mit Lackmus und Curcuma schon deshalb nothwendig sein, um ein Bild zu erlangen, ob bereits Fäulniss eingetreten oder nicht und ob sich der Körpertheil in normalem oder abnormem Zustande befindet.

4) Durch den Geruch kann man häufig schon auf die Anwesenheit von Phosphor, Blausäure (oder doch einer Cyanverbindung, aus der sie hervorgegangen), von Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Kampfor, Ammoniak, flüchtigen Alkaloiden, Anilin, Nitrobenzin, Phenylsäure (Kreosot), Essigsäure und anderen flüchtigen Säuren, Chlor, Brom, Jod, flüchtigen Chloriden, Schwefelwasserstoff (von gewissen Sulfureten herrührend), Opium aufmerksam werden.

5) Es kann ferner von Vortheil sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz entweder für sich oder mit Wasser und unter Zusatz von Säuren oder Basen zu erwärmen. Namentlich werden hier oft Gegenstände, welche sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen, besser als bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen. Bei Destillation der angesäuerten Substanz können erkannt werden:

a. Phosphor, der neben seinem charakteristischen Geruch auch das seinen Dämpfen eigenthümliche Leuchten zeigen wird. Wo Phosphordampf oder aus dem Phosphor hervorgegangene phosphorige Säure (Phosphorwasserstoff?) auch nur spurweise vorhanden sind, werden sich ferner Dämpfe entwickeln, die hinein gehaltenen Streifen schwedischen Filtrirpapieres, welche mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd getränkt worden, schwarz färben. (Ueber die Unterscheidung dieser Reaction von derjenigen des Schwefelwasserstoffs und anderer flüchtiger Stoffe vergl. weiter unten §. 560.)

b. Jod und Brom. Durch die Farbe und den Geruch ihres Dampfes erkennbar.

c. Flüchtige Säuren, z. B. Blausäure (siehe §. 489 u. 490) und Essigsäure.

Bei Destillation der mit Kalihydrat alkalisch gemachten Flüssigkeit erkennt man flüchtige Alkaloide (Coniin, Nicotin), Anilin, Ammoniak etc. Man kann hierzu die Substanz verbrauchen, welche bereits zu den eben beschriebenen Destillationsversuchen gedient hatte.

6) Oft wird es von Nutzen sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz der Dialyse zu unterwerfen, und zwar steht auch hier dem nichts im Wege, dass man die zu den vorher beschriebenen Versuchen benutzte Flüssigkeit anwendet. Man macht dieselbe jedenfalls aber wieder deutlich sauer.

Die Anstellung des dialytischen Versuches geschieht in folgender Weise [1]):

Eine Portion der zu untersuchenden Substanz wird, wenn nöthig, verkleinert, mit so viel destillirtem Wasser gemengt, dass ein dünner Brei entsteht und unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass eine stark saure Reaction eintritt, bei 35—45° C. 12 Stunden lang digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Volum verdünnt und in einem Dialysator höchstens einen halben Zoll hoch geschichtet. Als Dialysator dient ein Becherglas oder Zuckerglas, dessen Boden abgesprengt und über dessen grösserer Oeffnung Pergamentpapier befestigt wird. Der Dialysator wird mit der von Pergamentpapier bekleideten Fläche nach Unten gedreht und mit einer Glasplatte bedeckt. Es kann

---

[1]) Vergl. hierüber meine Mittheilungen, die ich bereits in den Jahren 1862 u. 1863 (Pharm. Zeitschr. für Russl. J. I., p. 503 und 517, J. II., p. 58, 75 und 103) gemacht. Wenn ich damals die Hoffnung aussprach, dass sich bald auf dies Prineip eine fast allgemein brauchbare Methode der Isolirung von Giften werde basiren lassen, so ist vorläufig diese Hoffnung noch nicht völlig erfüllt worden. Im Allgemeinen muss ich zugestehen, dass seitdem nicht einmal ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Für manche Gifte, die ich mittelst Dialyse schon damals isolirt hatte, hat man später auch von anderer Seite die Möglichkeit eines Nachweises erkannt. Wenn ich nun auch von den l. c. ausgesprochenen Ansichten bisher noch nicht zurückgekommen, so kann ich hier nach dem Stand der Dinge doch der Dialyse in den meisten Fällen nur als Hülfsmittel bei Vorversuchen eine Bedeutung zuerkennen. Den Andeutungen, die ich bereits früher über diesen Gegenstand gegeben, will ich hier noch folgende anreihen:

a) Dass eine vollkommene Trennung von colloidalen und krystalloidischen Stoffen durch Dialyse nicht erreicht werden kann, weil die Fähigkeit oder Nichtfähigkeit der Materie zu diffundiren nicht absolute sind. Es giebt wohl kaum ein Colloid, welches nicht spurweise diffundirte und manches Krystalloid diffundirt langsam.

b) Dass nicht nothwendig alle Gifte zu den Krystalloiden gerechnet werden können. Für das Aconitin hat man kürzlich die Möglichkeit nachgewiesen, es durch Dialyse in 2 Theile, einen krystallinischen und einen amorphen Bestandtheil zu trennen. Gerade der letztere soll der wirksame Stoff sein. (Vergl. §. 340 ff.)

auch eine Glasflasche, deren Boden abgesprengt und deren unterer Theil mit Pergamentpapier überspannt wird, genommen werden[1]). Die Dichtigkeit des Verschlusses mit Pergamentpapier prüft man, indem man in das vorbereitete Gefäss vor der Anwendung destillirtes Wasser bringt. Wird die untere Fläche des Pergamentpapiers nach Verlauf einiger Minuten an einzelnen Stellen feucht, so ist dort eine Undichtigkeit, die man durch Bestreichen mit Eiweiss und nachheriges Erhitzen auf 100 ° Cels. dicht macht. Den Dialysator hängt man in ein cylindrisches Gefäss, welches destillirtes Wasser, etwa das vierfache Volum der im Dialysator enthaltenen Flüssigkeit, enthält. Der Boden des Dialysators muss überall von Wasser bespült und das Niveau der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Dialysators gleich hoch sein. (Fig. 2.)

Fig. 2.

Nachdem der Process 24 Stunden angedauert, prüft man eine kleine Probe der äusseren Flüssigkeit, die man, wenn nöthig, auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ eingeengt hat, mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. auf giftige Metalle (§. 24 u. ff.), eine andere auf Oxalsäure (§. 447), Meconsäure (§. 452), eine dritte (nach §. 287) auf Alkaloide.

Es scheint, als ob allerdings einzelne Verbindungen, namentlich solche des Quecksilbers und Silbers mit den Albuminaten durch eine sehr verdünnte Salpetersäure nicht so weit zersetzt werden, dass Verbindungen des Metalles diffundiren, aber wir dürfen vorläufig die Vermuthung aussprechen, dass auch bei ihnen ein gewünschtes Resultat erlangt werde, wenn man sie mit concentrirterer Salpetersäure der Digestion unterwirft und dann später vor dem Einbringen in den Dialysator mit Wasser verdünnt. Jedenfalls wird dabei so viel des Metalles diffundiren, dass man einige Reactionen des betreffenden Körpers anstellen und so den Versuch benutzen kann, um eine vorläufige Vermuthung desselben zu gewinnen. Da aber concentrirte Salpetersäure namentlich auf organische Gifte bei längerer Digestion zersetzend wirkt, so bliebe hier nichts Anderes übrig, als entweder 2 Portionen des Objectes, eine mit verdünnter, eine mit stärkerer Säure der Dialyse zu unterwerfen, oder besser die ursprünglich mit verdünnter Säure behandelte Portion, nachdem sie der Dialyse unterworfen gewesen, heraus zu nehmen, mit concentrirterer Säure zu digeriren und dann zum zweiten Male im Dialysator zu untersuchen. Selbst Chlorsilber, Calomel, weisser Präcipitat, Bismuthum nitricum ppt., Chlorblei und andere

[1]) Da man bei gerichtlichen Untersuchungen alle Manipulationen möglichst in Glas- oder Porzellangefässen ausführen muss, so wende ich die von Graham empfohlene Trommel von Gutta Percha nicht an.

in verdünnten Säuren schwer lösliche Metallverbindungen; auch die Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilber etc. werden bei Digestion mit concentrirter Salpetersäure leichter und in solcher Menge löslich, dass ihre Reactionen in der diffundirten Lösung erwartet werden dürfen. Allerdings würde für manche dieser eine Verdünnung mit Wasser zu vermeiden und desshalb die spätere Dialyse durch Pergamentpapier nicht ausführbar sein. Man könnte sich übribens auch eines Thoncylinders als Dialysator bedienen.

Vermuthet man Cantharidin, so kann man die der Dialyse unterworfen gewesene saure Flüssigkeit später mit Kalihydrat stark alkalisch machen und nun wieder der Dialyse aussetzen. Die äussere Flüssigkeit wird nach 24 Stunden ausgegossen, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der bleibende Rückstand geprüft, ob er, auf die Haut gebracht, Blasen ziehe.

7) Man kann endlich auch nach der in §. 22 I. beschriebenen Methode eine kleine Portion vorbereiten, um sie auf metallische Gifte zu untersuchen, ebenso eine solche Probe direct nach §. 287 auf Alkaloide prüfen.

§. **18.** Liegt keine auf ein bestimmtes Gift gerichtete Anfrage vor, so ist es Regel, zuerst auf die Klasse von Giften zu untersuchen, von der nach dem Ausfall der Vorproben ein Repräsentant zu erwarten steht. Man braucht dann, wenn die Untersuchung ein positives Resultat ergeben hat, oft nicht weiter auf die Klassen von Giften zu reagiren, deren Abwesenheit nach dem Ausfall der Vorproben wahrscheinlich, oder man kann wenigstens zu weiteren auf diese Stoffe gerichteten Versuchen weniger Material verwenden, als früher vorgeschlagen worden. Es bleibt dann von letzterem noch ein Rest zur Verfügung, den man, wenn nöthig, zur quantitativen Bestimmung des gefundenen Giftes, oder zur Darstellung grösserer Mengen des Corpus delicti, oder endlich zu weiteren Controlleversuchen verwerthen kann.

§. **19.** Ist bei den Vorproben keinerlei Anzeichen des Vorhandenseins von Ammoniak, Ammoniakderivaten und flüchtigen Alkaloiden, Phosphor, Schwefelmetallen, Chlor, Brom, Jod, ätzenden und flüchtigen Säuren, Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Kampfor, Nitrobenzin, Anilinfarben, Pikrinsäure erzielt worden, und liegt kein bestimmter Verdacht für eine dieser Substanzen vor, so braucht man auch nicht weiter auf sie zu untersuchen.

B. Verfahren, die einzelnen Gifte abzuscheiden und zu erkennen.

I. Gifte aus der Klasse der schweren Metalle.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 20. Die unter dieser Rubric abzuhandelnden Gifte sind vorzugsweise Verbindungen der Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kadmium, Zink und Chrom. Ihre Wirkungsweise auf den thierischen Organismus ist in vielen Fällen von den in ihnen vorhandenen metallischen Grundlagen abhängig, so dass die meisten Verbindungen ein und desselben Metalles in analoger Weise wirken und höchstens quantitative Unterschiede in der Reaction auf den Körper darbieten. Die Itensivität der Wirkung solcher Verbindungen desselben Metalles steht in vielen Fällen im geraden Verhältniss zu ihrer Löslichkeit in Wasser und den Flüssigkeiten, denen sie im Körper begegnen. Mitunter combinirt sich in hierher gehörigen Fällen die Wirkung des Metalles mit derjenigen sonst noch in der Verbindung vorhandener Bestandtheile. Viele Metalle besitzen eine besondere Verwandtschaft zu den Albuminaten, die sich äussert, sobald Lösungen jener mit thierischen Flüssigkeiten oder Gewebstheilen in Berührung kommen. Mitunter ist in solchen Fällen geradeswegs die Entstehung schwer löslicher Albuminatverbindungen nachweisbar. Die näheren (corrodirenden und irritirenden) Wirkungen auf den Tractus intestinalis, die wir bei manchen Metallgiften beobachten, finden theilweise in der angedeuteten Ursache ihre Erklärung. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass bei solchen Giften nicht auch noch eine entferntere Wirkung vom Blute aus, in welches letztere sie theilweise schnell (Arsen), theilweise langsamer (als Albuminatverbindungen?) übergehen, anzunehmen sei.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil hierher gehöriger Gifte zeichnet sich durch seine brechenerregende Wirkung aus (Antimon, Kupfer, Zink, bedingungsweise auch Arsen). Sollte von einem muthmasslich Vergifteten Erbrochenes vorhanden sein, so wäre dies sorgfältig zu bewahren und zu untersuchen.

Sollen diese Gifte im Cadaver eines erst mehrere Tage nach der Vergiftung Verstorbenen aufgesucht werden, so ist nicht allein der Tractus intestinalis, sondern es müssen auch andere Theile des Körpers zur Untersuchung herangezogen werden. Zunächst gilt dies vom Blute. Bei einer langsam verlaufenden Arsenvergiftung könnte der Fall eintreten, dass aus Magen und Darm kaum eine Spur des Giftes zu gewinnen wäre. Durch ganz besonderes Vermögen einzelne Metallgifte (Blei, Kupfer) in sich aufzunehmen und dieselben verhältnissmässig lange zurückzuhalten, zeichnet sich die Leber, beziehungsweise auch Milz, aus, die gerade dort, wo solche Stoffe vermuthet werden, eine besondere Beachtung verdienen. Endlich wäre, wo die Vermuthung von Metallvergiftungen vorliegt, auch während

der Krankheit gelassener Harn und die Faeces zu untersuchen. Wenn auch wohl kaum geläugnet werden kann, dass alle hierher gehörigen Gifte partiell in das Blut aufgenommen werden können und eine Zeit lang in diesem verweilen, so muss doch für manche derselben zugestanden werden, dass sie grösstentheils per anum aus dem Körper fortgeschafft werden.

§. 21. Alle hier vorhandenen Gifte zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Reactionen mehr oder weniger undeutlich sind oder auch wohl gänzlich ausbleiben, so lange sie mit organischen Stoffen gemengt vorliegen. Es muss deshalb, allenfalls hie und da mit Ausnahme des Harns — die auf diese Gifte zu untersuchende Substanz voraufgehend einer Bearbeitung unterworfen werden, durch welche die organischen Stoffe möglichst unschädlich gemacht werden. Diese Bearbeitung ist je nach den verschiedenen Giften, die man aufsuchen will, eine verschiedene; indessen können doch Gemenge mancher solcher Gifte nach ein und demselben Verfahren so weit gebracht werden, dass die für sie wichtigen Reactionen anzustellen sind. Da, wie gesagt, die Wirkung eines der hierher gehörigen Gifte besonders von dem in ihm vorhandenen Metalle abhängig ist und da nur selten das Gift als solches isolirt werden kann, so hat sich die chemische Untersuchung zunächst darauf zu concentriren, das betreffende Metall aufzusuchen. Demnächst ist erst der Versuch zu machen, die Verbindungsform, in der es vorliegt oder angewendet worden, darzuthun. Gelingt letzteres nicht, so muss wenigstens versucht werden, darüber ein Urtheil zu gewinnen, ob das Metall in löslicher oder unlöslicher Verbindungsform zur Anwendung gekommen.

Zerstörung der organischen Beimengungen.

§. 22. Um die organischen Beimengungen zu zerstören, sind namentlich folgende Methoden aufgestellt worden, wobei ich aber ausdrücklich betone, dass ausser den hier mitgetheilten auch noch andere weniger bekannte und beachtenswerthe existiren mögen.

I. Methode von Fresenius und Babo[1]). Dieselbe kommt im Wesentlichen darauf hinaus, die organischen Stoffe mittelst Chlor zu zerstören, welches letztere man sich in der Flüssigkeit selbst durch Zusammenwirken von Salzsäure und chlorsaurem Kali bilden lässt.

Die für die Untersuchung auf metallische Gifte bestimmte Substanz, von der hier vorausgesetzt werden muss, dass sie bereits genügend ver-

---

[1]) Auf Grundlage eines bereits 1838 von Duflos und von Millon aufgestellten Princips in der jetzt vorliegenden Form 1844 mitgetheilt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 49, p. 308.) Es ist dies zugleich dieselbe Methode, welche mit geringen Modificationen in der „Правила производства судебно-химическихъ изслѣдованій“ aufgenommen worden. Vergl. auch Fresenius „Anl. zur qualitat. chemischen Analyse“, Auflage 11, p. 523. — Otto „Anleitung zur Ausmittl der Gifte“, Braunschweig — Husemann's „Handbuch der Toxikologie“, Berlin — Reimer. 1862, p. 211 und Duflos „Chem. Apothekerbuch“ (gr. u. kl. Ausgabe). Breslau — Hirt.

kleinert worden [1]), wird mit reiner Salzsäure versetzt, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleich kommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist so lange destillirtes Wasser zuzusetzen, bis dies erreicht ist; hiezu lässt sich die bei früher angestellten Schlemmversuchen erhaltene wässerige Flüssigkeit benutzen. Das Gemisch soll in eine Porzellanschale, besser (um Verlust an Salzsäure und das Abdunsten des Chlors zu verringern) in einen Glaskolben von genügender Grösse (so dass derselbe nur etwa halb gefüllt wird) gebracht und unter allmähligem Zusatz kleiner Portionen chlorsauren Kalis ($^1/_2$ Drachme = 2 Gramm auf einmal) im Wasserbade erhitzt werden. Ich richte den Zusatz von chlorsaurem Kali so ein, dass ich gleich der kalten Flüssigkeit auf je 12 Unzen (etwa 360 Gramm) 2—3 Drachmen (8—12 Gramm) des Salzes zusetze, da dieselben bei dem allmählig erfolgenden Warmwerden der Mischung ganz besonders energisch zerstörend wirken. Später bringe ich von Zeit zu Zeit, wie vorgeschrieben, etwa 2 Gramm hinzu, sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz desselben nöthig ist. Möglicherweise muss man später auch noch etwas Salzsäure zufügen; im Ganzen ist aber zu empfehlen, den Zusatz von Salzsäure sowohl, wie von chlorsaurem Kali auf das Minimum zu beschränken. Beim Einbringen von neuen Portionen des letzteren muss man vorsichtig sein, dass nicht ein zu heftiges Aufschäumen stattfindet, so dass von der flüssigen Masse aus dem Gefässe heraustritt. Es wird dies allerdings seltener geschehen, so lange man sich zum Erwärmen des Wasserbades bedient, indessen giebt es doch einzelne organische Substanzen (namentlich Alkohol, Zucker, Stärkemehl), die, wenn sie in grösserer Menge zugegen sind, die Flüssigkeit in auffälliger Weise zum Aufschäumen disponiren. Namentlich ist das stossweise Aufschäumen alkoholhaltiger Flüssigkeiten oft so unleidlich, dass ich es vorziehe, aus diesen — natürlich mit Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln — vor der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure den Weingeist abzudestilliren. Ist Antimon oder Zinn zu erwarten, so wählt man zum Kochen eine tubulirte Retorte mit Vorlage. Spuren von Antimon- und Zinnchlorid, die sich selbst beim Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen, werden in der Vorlage condensirt und können später wieder zugemischt werden.

Abreu [2]) lässt erst mehrere Stunden mit Salzsäure allein nahe 100° C. digeriren und setzt erst später, nachdem er mehrere Minuten im Sieden

---

[1]) Ich rathe besonders darauf zu achten, dass etwa vorhandene pflanzliche Substanzen von derberer Beschaffenheit (Kartoffeln etc.) möglichst verkleinert werden, da sie nur langsam durch das Gemisch zerstört werden und deshalb einen unnöthigen Aufwand an Zeit und Materialien beanspruchen. Letzterer ist besonders noch desshalb zu vermeiden, als er einen Ueberfluss von Chlorkalium der Flüssigkeit zuführt, der bei späterer Untersuchung hie und da unbequem werden kann.

[2]) Vergl. Gaultier de Claubry „Traité de toxicologie“ p. 56, auch Husemann's „Handb. d. Toxic.“ p. 211.

erhalten, das chlorsaure Kali zu. Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass dadurch eine beträchtliche Menge der vorhandenen Substanzen in Lösung tritt, in der das Chlor energischer auf sie einwirken kann. Man darf aber diese Modification nur in einer mit Vorlage versehenen Retorte vornehmen, in der das sich verflüchtigende Arsenchlorid nicht verloren wird. Jedenfalls hat man in dem Momente, wo chlorsaures Kali zugesetzt wird, heftiges Aufschäumen zu erwarten.

Die Zerstörung kann als beendet angesehen werden, wenn nach dem Zusatz der letzten Portion chlorsauren Kalis oder der Salzsäure die weingelb gewordene Flüssigkeit etwa eine viertel bis halbe Stunde lang erhitzt werden konnte, ohne in auffälliger Weise dunkler zu werden. Man erwärmt nun in einer Porzellanschale, bis die Flüssigkeit nicht mehr auffallend nach freiem Chlor riecht, oder, was ich besonders empfehlen möchte, man leitet durch die in demselben Kolben (oder derselben Retorte) bleibende warme Flüssigkeit einen Strom gewaschener Kohlensäure. Namentlich warne ich davor, Antimon oder Zinn haltende Substanzen in der Porzellanschale zu erhitzen, da so die Chloride dieser Metalle theilweise verloren würden. Durch 1 — 2 Minuten langes Durchleiten von Kohlensäure bei 60° umgehe ich das lästige Erhitzen im Wasserbade, das oft eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden kann, ohne dass der Chlorgeruch schwindet. Später filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit und wäscht mit heissem destillirtem Wasser den Filterrückstand aus. In Bezug auf diese Operation stimme ich der Правила vollkommen bei, wenn sie verlangt, dieselbe solle mit der kochend heissen Flüssigkeit vorgenommen werden, und zwar namentlich im Hinblick darauf, dass unter solchen Umständen das etwa vorhandene Blei als Chlorblei in Lösung ist und erst beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit zu theilweiser Ausscheidung gelangt. Sollte die Flüssigkeit während der voraufgehenden Behandlung viel Wasser abgedunstet haben, so muss sie vor der Filtration durch Zusatz von warmem Wasser aufs Neue etwa auf ihr voriges Volum gebracht werden. Der Filterrückstand wird vorläufig aufbewahrt.

Es ist hier nicht der Ort, auf den unter Einfluss des Chlors vor sich gehenden Zersetzungsprocess der organischen Substanz näher einzugehen, es genügt anzugeben, dass die Flüssigkeit nie von allen organischen Stoffen befreit wird, dass die Zersetzung aber für die bei Weitem grösste Anzahl der Fälle genügt. Als wichtigere organische Substanzen, welche nicht oder nur mit grösster Schwierigkeit nach der erwähnten Methode zerstört werden können, nenne ich den Zellstoff und Fette. Die Reste beider lassen sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen. Wenn es wohl kaum jemals zum Schaden gereichen dürfte, dass ersterer Stoff nicht völlig zerstört würde, so können die fettartigen Stoffe hie und da schon in sofern von Nachtheil sein, als sie ein befriedigendes Auswaschen des Filterrückstandes unmöglich machen. Sie können aber auch einen Antheil des Metallgiftes in sich zurückhalten. Bei Gegenwart von grösserer Menge hat es mir z. B. nicht gelingen wollen, dem unoxydirt bleibenden Antheile derselben

alles Arsen zu entziehen, indessen ist die Menge des in Lösung gehenden gegen den hier bleibenden geringen Rückhalt so unbedeutend, dass sie wohl selten in Betracht kommen kann. Es kann aber auch dieses kleine Quantum, wie später gezeigt werden soll, noch nachweisbar gemacht werden. (Vergl. Meth. XI.)

Als metallische Gifte, die bei Beobachtung dieser Methode in nachweisbarer Form ins Filtrat übergehen werden, nenne ich:

a. Arsen. Dasselbe wird, in was für Verbindungsformen es auch in der zu untersuchenden Substanz vorhanden gewesen, sich bei richtiger Befolgung der Methode als Arsensäure, d. h. in Form der höchsten nicht flüchtigen Oxydationsstufe vorfinden. Die Besorgnisse, welche man eine Zeit lang darüber gehegt, dass ein Theil des Arsen als Chlorarsen verflüchtigt und der Beobachtung entzogen werden könne, sind durch Fresenius[1]) genügend widerlegt worden. Für die bezeichnete Befürchtung ist nur dort Veranlassung, wo man kein chlorsaures Kali von Anfang an zugesetzt hatte, also eine Zeit lang die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure allein erhitzt wurde, bevor alles Arsen zu Arsensäure oxydirt worden. Uebrigens steht ja auch hier nichts im Wege, das Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in einer mit Vorlage versehenen Retorte auszuführen, siehe unter §. 38. und 40.

b. Antimon. Jedenfalls werden trotz des ziemlich hohen Siedepunktes des Antimonchlorides selbst beim Erhitzen im Wasserbade Spuren durch Verflüchtigung verloren gehen, wenn man nicht in tubulirter Retorte zerstört. Weiter ist es sicher auch hier von Vortheil, wenn heiss filtrirt wird. Sollte man vorher mit Wasser verdünnen müssen, so muss dies mit heissem Wasser geschehen, und es ist sorgfältig darauf Rücksicht zu nehmen, ob in Folge einer solchen Verdünnung eine Trübung (etwa von basischem Chlorid — Algarothpulver) eintrete. In letzterem Falle wäre das Abfiltrirte besonders genau auf Antimon zu prüfen. .

c. Zinn. Es gilt hier im Allgemeinen das vom Antimon gesagte.

d. Gold ist als Chlorid in der Flüssigkeit anzunehmen.

e. Quecksilber. Dasselbe muss, wenn die Methode richtig gehandhabt worden, stets in Form seiner höchsten Chlorverbindung vorhanden sein, d. h. als Quecksilberchlorid. Eine Befürchtung, wie Schneider[2]) sie geäussert, dass ein Theil des Quecksilbers nur zu Chlorür werde und dass dieses, weil es sehr schwer löslich ist, auf dem Filter

---

[1]) Vergl. Zeitschr. für anal. Chemie. Jahrg. I., p. 447. — 10 Gramm arsensaures Natron wurden mit 100 CC. Salzsäure von 1,12 sp. Gew. u. 200 CC. Wasser in einer tubulirten Retorte erhitzt. Die ersten 40 CC. Destillat zeigten keine Spur Arsen, die folgenden 53 CC. ebenso wenig, die dann folgenden 41 CC. zeigten eine Spur und erst die letzten 57 CC. des Destillates enthielten etwas mehr Arsen. Es geht hieraus hervor, dass wenn man nur nicht zu concentrirte Salzsäure anwendet, und namentlich, wenn von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt wird, kein Verlust an Arsen zu befürchten ist.

[2]) „Die gerichtliche Chemie" — Wien, Braumüller — 1852 p. 18.

zurückbleibe, kann ich nicht theilen, da Quecksilberchlorür in einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali von der Concentration, wie die hier vorliegenden Flüssigkeiten, ziemlich leicht löslich ist. — Allenfalls könnte Zinnober, wenn er vorhanden gewesen, sich dem Gelöstwerden ganz oder theilweise entziehen, indessen weiss ich kaum, ob bei der grossen Indifferenz dieses Stoffes, derzufolge wir ihn wohl kaum zu den Giften rechnen dürfen, das zum Nachtheil gereichen wird. Gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber ist unter vorliegenden Bedingungen löslich. —

f. Blei. Ebenfalls, wenn heiss filtrirt worden, wohl in der Mehrzahl der Fälle als Bleichlorid fast vollständig in Lösung übergegangen. Auch hier theile ich die von Schneider (l. c.) geäusserten Bedenken nicht, sobald nur die eben bezeichnete Vorsichtsmassregel eingehalten worden. Freie Salzsäure bleibt immer in grösserer und geringerer Menge in der Flüssigkeit und diese wirkt auf Bleichlorid in der Wärme lösend. Die vorhandenen Chloride unterstützen die Salzsäure in obiger Funktion. Bekanntlich scheidet sich beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Chlorblei in Salzsäure ein Theil des Chlorbleies und zwar krystallinisch ab. Es ist deshalb mit besonderer Aufmerksamkeit darauf zu achten, ob eine Abscheidung unlöslicher Stoffe aus dem erkaltenden Filtrat nachweisbar wird, und wo dies geschieht, namentlich auch die Frage ins Auge zu fassen, ob das Sediment krystallinisch. Sollte letzteres der Fall sein, so filtrirt man dasselbe ab, um es weiter auf Blei zu untersuchen. (Siehe unten.) Auch beim Verdünnen solcher Lösungen würde Bleichlorid fallen.

g. Kupfer ist in der Flüssigkeit als Chlorid.

h. Wismuth. Wenn dasselbe wohl immer als Chlorid angenommen werden kann, so ist auch hier daran zu erinnern, dass dasselbe beim Verdünnen seiner sauren Lösungen leicht ein Präcipitat, hier aus basischem Salz bestehend, giebt, welches aber unter den vorhandenen Umständen meistens als weisser amorpher Niederschlag fallen wird.

i. Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom werden als Chloride angenommen werden müssen.

Nicht ins Filtrat übergehen oder wenigstens grösstentheils auf dem Filter ungelöst zurückbleiben wird

k. Silber. Es ist allerdings wohl Chlorsilber nicht absolut unlöslich in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten und namentlich in solchen, die ausserdem noch Alkalichloride enthalten, indessen wird doch in den meisten Fällen ein Theil des Chlorsilbers ungelöst auf dem Filter zurückbleiben. Dieser Filterrückstand kann, wie weiter unten angezeigt werden soll, in Untersuchung gezogen werden.

Die weitere Prüfung sowohl der erlangten Lösungen als auch der Filterrückstände wird weiter unten besprochen werden, nachdem noch einige andere Methoden, die die Zerstörung der organischen Stoffe zur Aufgabe haben, vorgeführt worden sind.

II. Methode von Schneider[1]) ist der vorigen ähnlich, nur dass die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Wenn ich auch zugeben muss, dass ein Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali ein kräftiges Oxydationsmittel ist, dem nur wenig organische Stoffe widerstehen, so sind es doch gerade auch besonders Zellstoff und Fette, von denen man das letztere behaupten muss. Die Methode hat insofern vor der früher beschriebenen keinen Vorzug. Ein Nachtheil, den die Methode der vorigen gegenüber zeigt, ist der, dass die Reaction eine sehr heftige werden kann, so dass Massen herausgeschleudert werden. Ferner ist es nicht zu läugnen, dass es schwierig wird, den Ueberschuss der Salpetersäure zu entfernen, und dass diese bei der späteren Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Zersetzung des letztern hervorbringt, die eines Theils eine grosse Menge des Fällungsmittels unwirksam macht, andererseits in den Niederschlag eine grosse Menge Schwefel bringt. Da sie mir vorzugsweise in der Absicht aufgestellt zu sein scheint, einem vermeintlichen Verluste an Chlorarsen vorzubeugen, wie man ihn eine Zeit lang für die Methode I. als unvermeidlich annahm, so kann ich für ihre Benutzung nicht besonders stimmen, nachdem schlagend nachgewiesen, dass der Verlust nicht stattfindet.

Die unter I. für die verschiedenen Metalle und ihre Verbindungen aufgestellten Gesichtspunkte gelten im Allgemeinen auch hier.

III. Methode von Wöhler[2]). Die zu untersuchende Substanz soll mit möglichst wenig Kalilauge gekocht werden, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden, die man mit Salzsäure etwas übersättigt und in die man so viel Chlor einleitet, dass, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden in einem verdeckten Gefässe gestanden, sie noch deutlichen Geruch nach Chlor besitzt. Das Chlorgas kann aus Braunstein und Salzsäure oder aus chlorsaurem Kali und Salzsäure bereitet werden. Ein Arsengehalt der Materialien ist nicht zu fürchten, da sogleich Arsensäure entstehen muss. Das Gas muss mit destillirtem Wasser gewaschen worden sein. Man hat einen Vorzug vor Methode I. darin gesucht, dass die Einwirkung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe und einer Verflüchtigung von Arsen u. s. w. vorgebeugt sei. Nachdem letztere Annahme fortgefallen, bleibt nichts, was die jedenfalls sehr zeitraubende Ausführung besonders empfiehlt. Wird sie angewendet, so muss der Ueberschuss von Chlor vor der weiter unten zu besprechenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff entfernt werden.

IV. Methode von Otto[3]). Ursprünglich mit speciellem Hinblick auf Arsen aufgestellt. Digeriren mit durch Salzsäure stark sauer gemachtem Wasser, zuletzt nahe dem Siedepunkte, bis die Flüssigkeit so klar geworden, dass sie sich filtriren lässt und für den Fall, dass dies nicht zu erreichen, Einleiten von Chlor. Abgesehen davon, dass die organischen Stoffe bei blosser Behandlung mit Salzsäure weit weniger vollständig zerstört werden, wie nach Methode I. und deshalb sehr viele derselben in den Niederschlag übergehen werden, so ist hier allerdings auch zu befürchten, Arsen in Form von Chlorarsen zu verlieren. Ferner werden die in Salzsäure schwer löslichen Metalle und Metallverbindungen (Chloride von Blei, Silber, Quecksilberchlorür, Arsensulfid etc.) nicht oder nicht vollständig in Lösung gehen, da die Flüssigkeit weniger freie Säure hat als die nach I. Endlich werden diese schwer löslichen Stoffe sehr viel mehr mit organischen Substanzen verunreinigt auf dem Filter zurückbleiben als in I. Es sind dies übrigens Thatsachen, die

---

[1]) „Die gerichtliche Chemie", p. 17.

[2]) Wöhler u. Siebold „Das forensisch chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen", besonderer Abdruck aus Siebold's Lehrbuch d. gerichtl. Medicin. Berlin — Enslin 1847. — Diese Methode schliesst sich an andere früher von Jaquelin, ferner von Devergie, Wackenroder, Gmelin, Liebig, auch von Orfila gegebene Vorschriften, bei denen nur die Vorbereitung mit Kali durch eine solche mit Salzsäure, Königswasser u. dergl. ersetzt ist, an.

[3]) „Ausmittelung der Gifte."

bereits Fresenius und Babo[1]) vorgeführt haben und deren Bedeutung Otto vollkommen anerkennt.

V. Modificationen des vorigen Verfahrens von Drunty[2]) angeregt, von Brandes[3]) empfohlen und von Duflos und Hirsch[4]) in die vorliegende Fassung gebracht. Die zu zerstörenden Stoffe sollen in eine tubulirte Retorte gefüllt werden, mit ebensoviel Salzsäure von 1,08 sp. Gew. übergossen, als feste Stoffe vorhanden, eine Vorlage mit etwa 1 Unze (30 Gramm) Wasser angelegt, dann die Retorte im Chlorcalciumbade erhitzt werden, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit dem doppelten Gewichte Weingeist (von 30 % Tr.) verdünnt, colirt, mit Weingeist ausgesüsst und die vereinigten Flüssigkeiten filtrirt, der Weingeist vom Filtrate abdestillirt, was in der Retorte bleibt, dem erst erhaltenen Destillate zugemengt und weiter untersucht. Auch diese Modification nimmt besonders Rücksicht auf Arsen, dessen Verlust durch Verflüchtigung als Chlorarsen sie vorbeugt. Hier ist noch viel weniger, als bei der vorigen Methode zu erwarten, dass Blei (Wismuth, Zinn, Antimon u. a.) in die zur Untersuchung gelangende Flüssigkeit übergeht. Auch wird bei Benutzung derselben Schwefelarsen ungelöst bleiben. Sie hat keine Vorzüge, welche sie noch diesen Augenblick empfehlen liessen.

VI. Methode von Graham. Zerstört mit Salpetersäure und fällt die organischen Beimengsel mit salpetersaurem Silberoxyd. Abgesehen von dem bedeutenden Aufwand von letzterem Reagens, den sie verlangt, gestattet sie nicht, auch das Silber zu berücksichtigen. (Zinn, ein Theil des Antimons, Schwefelarsen u. a. Stoffe werden nicht oder nur dann in Lösung gehen, wenn man sehr starke Säure anwendet.)

VII. Methode von Schneider[5]) und Fyfe[6]). Auch sie berücksichtigt besonders das Arsen, welches sie bestrebt ist, in Form von Chlorarsen durch Destillation zu gewinnen. In eine tubulirte Retorte wird die zu untersuchende Substanz mit einer bedeutenden Menge Kochsalz (Schneider nimmt geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken) eingetragen, und unter allmähligem Zusatz von Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Da Chlorarsen nicht gerade leicht überdestillirt, so muss man die Destillation ziemlich lange fortsetzen; ob dieselbe dadurch aber jemals vollständig sein wird, ist zu bezweifeln. Uebersehuss von Schwefelsäure soll wegen der Möglichkeit, dass sie zu schwefliger Säure reducirt werde, vermieden werden. Die andern giftigen Metalle ausser Arsen (Antimon, Zinn) müssen wenigstens theilweise in der Retorte zurückbleiben. Die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem, schwefelsaurem Natron, die ihnen beigemengt sind, werden ihrer Abscheidung aus dem Destillationsrückstande nicht günstig sein.

VIII. Methode von Danger und Flandin. Die Zerstörung wird durch concentrirte Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Substanz ist, wenn sie fest, so wie sie ist, wenn flüssig nach dem Eindampfen in einer Porzellanschale mit $^1/_6$—$^1/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure zu mengen, und soll erhitzt werden, bis der ursprünglich schwarze Brei endlich eine trockne, kohlige Masse hinterlassen hat. Man erkaltet, versetzt mit etwas Salpetersäure (oder Königswasser) und verdunstet wieder zur Trockne. Der salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und weiter untersucht. Ist hier in der zu untersuchenden Substanz, wie das wohl in den meisten Fällen annehmbar, Kochsalz, so muss sich

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ich kenne diese Arbeit leider nur aus den Excerpten, die Duflos—Hirsch u. A. aus derselben geben.

[3]) Arch. f. Pharm., B. 48, p. 206.

[4]) „Das Arsen, seine Erkennung" etc. Breslau — Hirt. — 1842.

[5]) Jahrb. der Chem. 1851, p. 630.

[6]) Journ. für pr. Chem. B. 55, p. 103.

Chlorarsen verflüchtigen; schon Orfila und Jaequelin[1]) haben das nachgewiesen. Der Vorschlag Bérards, die Zerstörung in einer Retorte vorzunehmen, ist wegen des starken Aufschäumens unausführbar. Blei, ein Theil des Wismuths, Gold, sowie einige andere giftige Metalle und ihre Verbindungen werden nicht in die Lösung übergehen. Die durch Zersetzung von Schwefelsäure entstehende schweflige Säure könnte, wenn nicht hinreichend Salpetersäure vorhanden oder nicht stark genug erhitzt würde, Unbequemlichkeiten veranlassen.

IX. Modification der Methode VIII.[2]) Die Zerstörung wird mittelst eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt, wobei das Erhitzen fortgesetzt werden muss bis alle Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat. Wenn hier der Verflüchtigung des Chlorarsen vorgebeugt wird, so liegt die Schwierigkeit der Ausführung darin, dass es sehr lange dauert, bis alle Salpetersäure und ihre Zersetzungsproducte wieder entfernt worden und dass dabei meistens ein äusserst lästiges Aufschäumen eintritt, welches nur durch Anwendung grosser Gefässe ohne Nachtheil bleiben kann. Die Zerstörung ist allerdings weit vollständiger als nach der Meth. VIII. Filhol hat die Zerstörung mit Salpetersäure unter geringem Zusatz von Schwefelsäure und Orfila die Anwendung der Salpetersäure allein befürwortet. Schneider u. A. lassen nur mit verdünnter Salpetersäure ausziehen. Gaultier de Claubry mit Königswasser (a. a. O.). Pfaff u. A. kochten mit verdünnter Kalilauge, übersättigten mit Salzsäure, filtrirten und prüften das Filtrat.

X. Methode durch Verkohlung[3]). Die getrocknete Substanz wird im Porzellantiegel verkohlt (wobei einzelne Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Zink-Verbindungen verflüchtigt werden). Der Rückstand soll mit Wasser (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) ausgezogen, dann das hierin Unlösliche verbrannt werden. Kann bei einem allgemeinen Gange der gerichtlich chemischen Analyse keine Beachtung finden, wenn sie auch bei specieller Untersuchung auf einzelne nicht flüchtige Stoffe mitunter gute Resultate geben wird. (Vergl. Unten.)

XI. Methode von Wöhler und von Siebold[4]). Die zu untersuchende Substanz wird mit Salpetersäure (etwa gleichem Gewichte) in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden, letzterer mit reinem Kali (oder kohlensaurem Kali) neutralisirt, etwa ebensoviel Salpeter[5]) zugefügt, als das Gewicht der zu untersuchenden Substanz (im trocknen Zustande gedacht) beträgt, und die ganze Masse unter Umrühren ausgetrocknet. Der trockne Rückstand wird später in kleinen Portionen in einen zu schwacher Rothgluth erhitzten Porzellantiegel[6]) gebracht und zwar so, dass nicht eher eine neue Menge zugefügt wird,

---

[1]) Orfila, Lehrbuch der Toxicologie. B. 1.

[2]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 17, sub 3.

[3]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 16.

[4]) „Das forensisch chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung." Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Auch als besonderer Abdruck erschienen. Berlin 1847 — Enslin. — Diese Methode scheint zuerst angeregt zu sein von Kapp, später von Orfila benutzt. Wöhler hat sie in die jetzt gebräuchliche Form gebracht.

[5]) Gaultier de Claubry (a. a. O.) zieht salpetersauren Kalk vor.

[6]) In der Originalabhandlung und bei Otto ist ein hessischer Tiegel gestattet. Ich glaube, es wird, namentlich wo man mit kleinen Quantitäten arbeitet, ein Porzellantiegel den Vorzug verdienen. Nur dort, wo sehr grosse Mengen, etwa die ganzen Ueberbleibsel einer bereits jahrelang beerdigten Leiche vorliegen, wird man einen neuen hessischen Tiegel wählen können, den man dann aber vorher auf das sorgfältigste reinigen muss (Auskochen mit Säure etc.).

als bis die vorher eingetragene völlig verpufft ist. Wird die zuerst erhitzte Portion nicht vollständig weiss, so muss man dem Reste der zu verpuffenden Masse noch gepulverten Salpeter zumengen. Es ist durchaus darauf zu achten, dass soviel Salpeter vorhanden, als zu vollständiger Oxydation erforderlich. Bei regelrechter Anwendung dieser Methode wird sich wohl nur Quecksilber verflüchtigen und der Beobachtung entziehen. Sie ist namentlich dort zu empfehlen, wo man mit grossen Mengen Substanz, namentlich mit Ueberbleibseln einer schon längere Zeit bestatteten Leiche zu thun hat, deren einzelne Theile nicht mehr erkennbar. (Vorausgesetzt, dass keine Rücksicht auf Anwesenheit von Quecksilber zu nehmen ist.) Ganz besonders ist diese Methode dann von Vortheil, wenn bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure (Meth. I.) ein unzerstörter Rest geblieben. Da dieser in vielen Fällen vorzugsweise aus Fett besteht, so kann es rathsam werden, zunächst mit verdünnter Kalilauge zu verseifen, und dieser Seife mindestens ein gleiches Gewicht (des in Arbeit genommenen Rückstandes) gepulverten Salpeters zuzumengen, dann die Masse auszutrocknen und nun den trocknen Rückstand, wie oben beschrieben, zu verpuffen. Will man beim obigen Versuche eine zu bedeutende Häufung von Salzen im Rückstand vermeiden, was allerdings meistens von Vortheil sein wird, so empfehle ich, einen Theil des Salpeters durch salpetersaures Ammoniak zu ersetzen.

Die einzelnen metallischen Gifte, welche im Rückstande vorhanden sein können, werden sich in demselben meistens in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen vorfinden, oder auch als Kaliverbindung derselben. Einzelne Metalle, deren Oxyde bei der hohen Temperatur, welche im Verpuffungsmomente obwaltet, zersetzt werden, könnten auch im regulinischen Zustande vorliegen. Namentlich wird letzteres geschehen, wenn vor dem Zumischen des Salpeters (oder salpetersauren Ammoniaks) durch Ueberschuss von Kali (oder Pottasche) deutlich alkalische Reaction herbeigeführt worden.

Wird der verpuffte und wieder erkaltete Rückstand gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so wird sich dabei von hieher gehörigen Körpern vorzugsweise auflösen: arsensaures [1]), antimonsaures, zinnsaures und chromsaures Kali, Bleioxyd- und Zinkoxyd-Kali. Meist ungelöst werden bleiben: Kupferoxyd, Wismuthoxyd, allenfalls kohlensaurer Baryt, ferner Gold und Silber [2]).

---

[1]) Soll diese Lösung auf Arsen nach der Methode von Marsch untersucht werden, oder will man einzelne Metalle mittelst Schwefelwasserstoff aus derselben fällen, so ist vorerst die überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure zu entfernen, was durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Vergl. übrigens §. 38.

[2]) Wird gerade nur die zum Zerstören der organischen Substanz nothwendige Temperatur eingehalten, so kann übrigens auch ein Theil des Silbers und Kupfers als salpetersaures Salz oder Chlorid zurückbleiben und so wenigstens ein Theil dieser Produete durch Wasser gelöst werden.

Wendet man anstatt Kalilauge (kohlensaures Kali) und Salpeter Natronlauge (Soda) und Natronsalpeter an, so hat man den Vortheil, dass schwer lösliche Natronsalze der Antimon- und Zinnsäure entstehen, welche beim Auslaugen mit heissem Wasser theilweise ungelöst bleiben. Es ist das bei der Aehnlichkeit einzelner Reactionen des Antimons und Zinns mit denen des Arsens nicht unwichtig.

Ich will hier schliesslich bemerken, dass bei Benutzung dieser Methode, namentlich zur Untersuchung von stark zersetzten Leichen, bei denen oft nicht geringe Mengen von Erde und Sand vorhanden sind, es empfehlenswerth ist, nach längerem Kochen mit Salpetersäure den grösseren Theil des Sandes durch Abgiessen und Coliren abzusondern.

Abscheidung aus der Lösung.

§. 23. Die nächste Operation, welche auf die oben beschriebene Zerstörung der organischen Substanzen folgen muss, ist die Abscheidung des erwarteten Metallgiftes. Der beabsichtigte Zweck kann auf verschiedene Weise erreicht werden, man kann

a. durch geeignete Anwendung der Elektrolyse oder gewisser stark positiver Metalle (Zink und besonders Magnesium) das giftige Metall als solches aus der Lösung niederschlagen, oder

b. das giftige Metall in einer Verbindungsform fällen, in der es leicht erkannt und in solche Formen übergeführt werden kann, dass man die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen vermag.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich mir vorbehalten, erst später an geeigneter Stelle die in a. angedeuteten Methoden ausführlich zu besprechen.

Den in b. hervorgehobenen Zweck erreichen wir leicht, indem wir die Metalle als Schwefelverbindungen fällen. Ich will hier nur auf den Fall eingehen, dass die zu untersuchende Substanz nach Meth. I. zerstört worden und mir vorbehalten, dasjenige, welches bei Benutzung von Meth. XI., die weit seltener angewendet wird, zu beachten ist, später an geeigneter Stelle zu besprechen (vergl. §. 38). Es würden folgende Eventualitäten vorkommen können:

I. Die Flüssigkeit ist nach der Zerstörung völlig klar geworden, oder hat beim Filtriren auf dem Filter nur Reste organischer Massen hinterlassen. Man hat Grund an die Anwesenheit von Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, geringen Mengen von Silber und Blei, ferner an die Anwesenheit von Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan, Baryt zu denken.

II. Die Flüssigkeit enthält nach der Zerstörung ungelöste unorganische Substanzen. Es ist Ursache, Anwesenheit von Chlorsilber, Chlorblei Schwefelquecksilber, schwefelsaurem Baryt anzunehmen.

Für den Fall I. hat man ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob

A. beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Trübung eingetreten (dieselbe deutet auf gelöst gewesenes Chlorblei, kleine

Mengen von Chlorsilber, ferner auch auf Antimon- und Wismuthverbindungen), der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und gesondert untersucht;

B. die Flüssigkeit auch dann klar geblieben. Man hat besonders Arsen, Antimon, Gold, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan (Baryt) zu berücksichtigen, darf aber auch einen Rest von Blei und selbst Silber noch in Lösung erwarten.

Im Falle die in II. bezeichnete Eventualität eintritt oder beim Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag entsteht, kann man beachten, ob

A. der ungelöste Theil farblos und deutlich krystallinisch in Ammoniak unlöslich ist (Chlorblei);

B. ob er amorph oder minder deutlich krystallinisch ist und auch nach längerer Einwirkung des Lichtes auf den ausgewaschenen Niederschlag farblos bleibt (Antimon- und Wismuthverbindungen, auch schwefelsaurer Baryt; der Antimonniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff orange, der Wismuthniederschlag braunschwarz, schwefelsaurer Baryt bleibt farblos. Ersterer ist in Weinsäure löslich, die letzteren beiden nicht);

C. ob er farblos amorph nach dem Auswaschen mit Wasser am Lichte dunkel werdend (Chlorsilber. Dasselbe löst sich, so lange es noch nicht am Lichte reducirt worden, leicht in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie auch in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron);

D. ob er gefärbt (roth — Schwefelquecksilber etc.).

§. 24. Die erkaltete und wenn nöthig, nach dem Erkalten noch einmal filtrirte Flüssigkeit wird nun zunächst durch Einleiten von (gewaschenem) Schwefelwasserstoff gesättigt.

Anmerkung. Da namentlich die Arsensäure nur schwierig durch Schwefelwasserstoff in das entsprechende Sulfuret umgewandelt wird, so genügt es nicht, in die hinreichend vorbereitete Flüssigkeit Schwefelwasserstoff zu leiten, sondern es muss unbedingt dafür Sorge getragen werden:

1) dass die in einer Flasche befindliche Flüssigkeit völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird [1]);

2) dass sie, nachdem sie kein Schwefelwasserstoffgas mehr binden kann, längere Zeit wohl verkorkt bei Seite gestellt werde. Die erforderliche Zeitdauer kann nicht näher präcisirt werden, sie richtet sich nach der Natur der Flüssigkeit. Jedenfalls werden zu einigermassen vollständiger Abscheidung des Schwefelarsen mehrere Tage nothwendig sein. Niemals sollte man den Process als beendet ansehen, wenn nicht der Niederschlag sich soweit am Boden oder an den Wandungen der Flasche abgesetzt hatte, dass die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden. Ein zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit bis zu 40°—50° C. befördert die Abscheidung, ist aber nicht nöthig; die Temperatur von 40°—50° C. dabei zu überschreiten, scheint mir nicht rathsam. Hat man

[1]) Blosser Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ist durchaus ungenügend.

erwärmt, so muss man durch späteres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erkaltete Flüssigkeit dafür sorgen, dass sie wieder gesättigt wird[1]).

Die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerlegt, wie oben bemerkt, nicht alle organischen Substanzen vollständig, während sich Fette in unlöslicher Form abfiltriren lassen, bleiben nicht unbeträchtliche Mengen von kohlenstoffhaltiger Substanz in der Flüssigkeit gelöst, wahrscheinlich theilweise in Verbindung mit Chlor (Chlorsubstitute anderer organischer Verbindungen). Ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Bestandtheile der Lösung auch vorhandenes Eisenoxyd erfährt ebenfalls eine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und ein Theil der dabei entstehenden Zersetzungsproducte, sowohl der organischen Substanz, wie des Schwefelwasserstoffs (freier Schwefel) werden allmählig in unlöslicher Form als gelber oder bräunlicher Niederschlag abgeschieden. Ich kann nach meinen Erfahrungen dies nicht als einen Nachtheil der Methode gelten lassen, sondern bin im Gegentheil der Ansicht, dass, wenn man überhaupt die bei Besprechung der Meth. I. vorgeführten Vorsichtsmassregeln beobachtet hat, man gerade das Entstehen dieses Niederschlages als ein Moment bezeichnen kann, welches die gleichzeitige Abscheidung einzelner Schwefelmetalle, besonders des Schwefelarsens eher begünstigt als verlangsamt. Nur insofern ist dieser Umstand beachtenswerth, als solchergestalt nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht und dadurch natürlich für die Abscheidung des Metalles entzogen werden. Es ist deshalb wohl entschieden empfehlenswerth, die Flüssigkeit, wenn sie nach Einleiten von Schwefelwasserstoff 24 Stunden gestanden hatte, noch einmal mit diesem Gase zu sättigen. Vergl. übrigens auch §. 40, namentlich das dort für Eisenoxyd Gesagte.

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist abzufiltriren und anfangs mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dann 2—3 Mal mit destillirtem Wasser auszuwaschen[2]).

Es werden gefällt:

gelb

- Arsen, der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit, in Schwefelammonium löslich, in mässig concentrirter Salzsäure unlöslich.
- Zinn, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in Schwefelammonium löslich, auch beim Erwärmen in mässig concentrirter Salzsäure löslich.

---

[1]) Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass später, bevor man das Schwefelarsen abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt werden müsse, so hat Becker (Arch. f. Pharm., B. 36, p. 287) gezeigt, dass dies nicht allein nicht nützt, sondern — da kleine Mengen von Schwefelarsen wieder in Lösung gelangen — verwerflich sei.

[2]) Dem hier mitgetheilten Fällungsverfahren gegenüber erscheinen einzelne andere Methoden, namentlich die ursprünglich von Valentin Rose gegebenen (vergl. Otto's Ausmittl., 2. Aufl., p. 47), minder genau und ihre Besprechung deshalb überflüssig.

gelb — Kadmium, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium unlöslich, in mässig concentrirter warmer Salzsäure löslich; in siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) löst er sich.

orange — Antimon, der Niederschlag verhält sich wie der des Zinns.

braun — Gold, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in Schwefelammonium löslich, in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich.

schwarzbraun — Wismuth, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Salzsäure.

schwarz — Quecksilber, der Niederschlag ist in Schwefelammonium wenig, in Schwefelkalium leicht, in Salzsäure schwierig, in Königswasser leicht löslich.

Silber (Spur), der Niederschlag ist in Schwefelalkalien nicht, in mässig concentrirter Salzsäure schwer, in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration leichter löslich.

Blei, wie beim Silber. So lange die Flüssigkeit nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, kann ein rother oder rothbrauner Niederschlag von Bleisulfochlorid entstehen.

Kupfer, der Niederschlag ist in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich; in Cyankaliumlösung löst er sich; leicht löslich ist er in Salpetersäure; auch in Salzsäure löst er sich. In siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) ist er unlöslich [1]).

Ueber die weitere Erkennung, sowie, falls mehrere Gifte dieser Klasse vorhanden sein sollten, über die Trennung der Schwefelniederschläge der verschiedenen Metalle von einander, wird das Nöthige bei der speciellen Besprechung derselben gesagt werden.

§. 25. Die Flüssigkeit, aus der nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag entstanden ist, ebenso, falls sich ein solcher Niederschlag gebildet haben sollte, das Filtrat werden folgendermassen weiter untersucht:

Die Flüssigkeit wird mit soviel essigsaurem Natron versetzt, dass jedenfalls alle freie Salzsäure in Chlornatrium verwandelt werden kann und die äquivalente Menge freier Essigsäure der Flüssigkeit mitgetheilt wird. (Falls

[1]) Die Mehrzahl dieser Niederschläge wird entschieden früher entstehen, als der Niederschlag von Schwefelarsen; ich empfehle deshalb die Flüssigkeit schon während des Einleitens von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Oft sieht man, wenn z. B. Quecksilber neben Arsen vorhanden, zuerst einen schwarzen Niederschlag entstehen, während dann später soviel Schwefelarsen, Schwefel oder organische Substanz gefällt werden kann, dass die gelbe Farbe der letzteren Niederschläge die schwarze des Schwefelquecksilbers maskirt.

sehr viel freie Säure vorhanden, möge man einen Theil derselben durch Ammoniak sättigen, muss indessen immer eine deutlich saure Reaction behalten.) Nachdem man nun (wenn nöthig) wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, muss fallen

weiss Zink, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure farblos;

schwarz Nickel, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu grüner Lösung.
Kobalt, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu rother Lösung. (Cyankalium würde die Fällung letzterer beiden Niederschläge verhindern, nicht die des Zinkpräcipitates.)

§. 26. Die Flüssigkeit, aus der sich nach mehrstündigem Stehen keiner der obigen Niederschläge gebildet hat, oder das Filtrat, falls ein solcher Niederschlag entstanden ist, werden durch Aetzammoniak alkalisch gemacht, wenn nöthig, noch mit etwas Schwefelammonium versetzt. Es müssten fallen

schwarz	Eisen	der Niederschlag ist in Essigsäure löslich, in Kalilauge unlöslich.
fleischfarben	Mangan	
grünbläulich	Chrom	der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.
farblos	Aluminium	

Auch über die weitere Untersuchung dieser Niederschläge will ich das Erforderliche bei der speciellen Besprechung der einzelnen Metalle vorführen.

Anhang. Die Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mehr giebt, kann endlich mit Salzsäure stark angesäuert und so lange gekocht werden, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man filtrirt warm und müsste im Filtrate durch Schwefelsäure, falls Baryt vorhanden, einen weissen Niederschlag erhalten. Allerdings kann dieses Gift erst im folgenden Hauptabschnitte näher behandelt werden.

Charakteristische Eigenschaften der einzelnen in diese Gruppe gehörigen giftigen Metalle und ihrer Verbindungen.

Arsen.

§. 27. Es existiren wohl kaum Gifte, welche häufiger Gegenstand der Untersuchung für Gerichts-Chemiker wären, als das Arsen und seine Verbindungen. Die Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften derselben, die Leichtigkeit, mit der die arsenhaltigen Substanzen erworben und mit der ein grosser Theil derselben beigebracht werden können; die ziemlich grosse Sicherheit, mit der schon beim Gebrauch kleiner Mengen ein tödlicher Erfolg vorher gesagt werden kann, haben sie seit langer Zeit zu den gebräuchlichsten Giften gemacht. Auch zufällige Vergiftungen (Rattengift, Fliegengift) sind nicht selten vorgekommen.

Von Verbindungen, welche neben dem metallischen Arsen häufiger zu Vergiftungen Veranlassung gegeben, sind zu nennen: Die arsenige Säure, die bei Weitem am häufigsten verwendete Substanz, das rothe Schwefelarsen (Realgar, Sandarach), das gelbe Schwefelarsen (Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb), das arsenigsaure Kupferoxyd (Scheele'sches oder Schwedisches Grün) und die Doppelverbindung desselben mit essigsaurem Kupferoxyd, welche nicht eben selten bei der Fabrication von Tapeten, Ballblumen, leichten Zeugen, auch zum Färben von Conditorwaaren missbraucht wird (Schweinfurter, Neuwieder, Mitis- oder Berg-Grün). Minder wichtig, aber doch zu beachten, sind die neuerdings zur Darstellung von Anilinfarbe gebrauchte Arsensäure und deren Salze, namentlich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz (Liquor arsenicalis Bietti und Pearsoni), arsenhaltige Anilinfarben, die arsenigsauren Salze des Kalis und Natrons (Liquor arsenicalis Fowleri), das Cochenille- oder Wienerroth, eine Verbindung von Fernambukfarbstoff mit Arsensäure und Thonerde, und die Doppelverbindungen des Schwefelarsen mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, von denen bekanntlich ein Theil, da sie zum Enthaaren von Häuten oft in grossen Massen verbraucht werden, bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung des in gewissen Gegenden geschöpften Wassers zu berücksichtigen sind. Ueber eine Vergiftung durch arsenhaltige Glasgalle ist einzusehen Vierteljahrschr. f. ger. Med., B. 25, p. 261. In der Medicin kommen ferner noch Jodarsen, für sich und in Gemeinschaft mit Jodquecksilber (Donawan'sche Solution), arsensaures und arsenigsaures Chinin, auch die Kakodylsäure zur Anwendung. (Stearinkerzen, welche mit einem Zusatz von arseniger Säure gemacht worden, wie das namentlich früher mitunter vorgekommen, Wachskerzen mit Schweinfurtergrün gefärbt, müssen beim Verbrennen in der Luft flüchtige Arsenverbindungen verbreiten. Bleischrot enthält immer Arsen.) Endlich ist noch des Arsenwasserstoffs zu gedenken; man will die übeln Wirkungen, welche beim Aufenthalt lebender Wesen in feuchten, mit arsenhaltigen Tapeten oder arsenhaltigen Wasserfarben bekleideten Lokalitäten beobachtet worden, von dieser Substanz herleiten.

§. 28. Die Frage, in welcher Form die verschiedenen Arsenpräparate zur Resorbtion gelangen und in welcher Form sie wirken, muss vorläufig unentschieden bleiben [1]). Ueber die Zeitdauer, innerhalb welcher eine Resorbtion von Arsenpräparaten nachgewiesen werden

[1]) Ich fühle mich auch nicht berufen, darüber ein Urtheil abzugeben, ob reines metallisches Arsen und die reinen Schwefelverbindungen desselben zu den Giften gerechnet werden müssen oder nicht. Bei der Nachweisung ist schon deshalb Rücksicht auf sie zu nehmen, weil sie dem Publikum nur ausnahmsweise so rein (frei von arseniger Säure) vorliegen, dass sie unschädlich sein könnten. Vergl. übrigens Schroff, Pharmacologie, namentlich aber dessen Abhandlung in der Zeitschr. der Wiener Aerzte. 1857 No. 1 und 1859 No. 29.

kann, liegen im Ganzen wenig Versuche vor. Für einzelne muss sogar dahin gestellt bleiben, ob sie überhaupt resorbirt werden (reines Schwefelarsen). Nur von der arsenigen Säure wissen wir soviel, dass, wenn sie in Lösung in den Darmkanal gebracht wird, sie innerhalb weniger Minuten ins Blut gelangt und bald durch den Harn theilweise secernirt wird. In Substanz in den Magen gebrachter weisser Arsen löst sich bekanntlich schwer und langsam; Fette, die ein Benetztwerden mit Wasser hindern, verlangsamen die Lösung und Resorbtion.

§. 29. Bezüglich der Symptome, die bei chronischer Arsenvergiftung, bei der längere Zeit fortgesetzter Gebrauch arsenhaltiger Stoffe (Arzneimittel), vor Allem längere Zeit anhaltendes Einathmen von Luft, in der Arsenwasserstoff oder der Staub von Scheele'schem Grün vorhanden (Arsendämpfe von Glashütten und metallurgischen Etablissements — Arsenrauch), als Erkrankungsursache anzugeben sind, eintreten, hat es seine Schwierigkeiten, allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen, denn wenn auch unstreitig sehr häufig unter solchen Umständen ödematische Anschwellungen (oft sehr früh an den Augenlidern — Oedema arsenicalis), Hautausschläge, Ausfallen von Haaren und Nägeln, Lungentuberkeln u. dgl. beobachtet worden, so können doch alle diese Dinge nur zu leicht von andern Ursachen herrühren, oder auch ganz oder theilweise bei wahrer chronischer Arsenvergiftung ausbleiben [1]). Saikowsky hat im Anschluss an früher von Virchow unternommenen Studien über die pathologisch-anatomischen Veränderungen, welche im Gefolge einer Phosphorvergiftung wahrgenommen werden [2]), neuerdings die Veränderungen beobachtet, welche bei Kaninchen, denen man so kleine Dosen von arseniger Säure und Arsensäure gab, dass der Tod erst in 3—6 Tagen erfolgte, entstehen. Es fanden sich im Ganzen wesentliche Analogien mit den durch Phosphor hervorgerufenen pathologischen Veränderungen, ganz besonders auffällig in der Leber, in den Nieren, im Herzmuskel und im Diaphragma. Die von Virchow bei Phosphorvergiftungen wahrgenommene fettige Degeneration derselben fand sich auch hier. Die Nieren waren stark vergrössert, die Harnkanälchen mit Fetttröpfchen vollgepfropft. Auch in den Muskeln des Herzens und Diaphragmas fand sich häufig Fett, ebenso in dem die Drüsen der Darmschleimhaut auskleidenden Epithel. Letzteres war ausserdem oft geschwellt. Bei Anwendung von Arsensäure traten alle Erscheinungen deutlicher ein, der Verlauf der Vergiftung war aber etwas langsamer als bei arseniger Säure [3]). Bei der acuten Arsen-

---

[1]) Wie wir hier auch daran erinnern müssen, dass einzelne Thiere weniger Empfänglichkeit gegen Arsenpräparate zeigen und selbst Menschen (Arsenikesser in Steyermark etc.) nach länger fortgesetztem Gebrauche von arseniger Säure (und Schwefelarsen) gegen deren giftige Wirkung abgestumpft werden.

[2]) Vergl. Arch. f. path. Anat., B. 31, p. 400.

[3]) Arch. f. path. Anat., B. 34, p. 73. — Ueber die Wirkungen der Arsensäure vergl. auch Wöhler u. Frerichs in Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 65, p. 345. — Schroff in Buchner's Repert. f. Pharm., B. 2, p. 201 u. a. a. O. — Ueber Ver-

Vergiftung ist namentlich der pathologischen Veränderungen der Schleimhäute des Magens und Darmkanals zu gedenken, der heftigen Entzündungen des, oft mit kaffeebrauner Flüssigkeit gefüllten, Magens, des Dünn- und Dickdarmes, die sich oft auch auf Speiseröhre und Mundhöhle erstrecken und die in einzelnen Fällen sogar ein Brandigwerden und Perforationen der betreffenden Organe zur Folge haben. Auch die Entzündungen, die man in Lungen und Geschlechtswerkzeugen nachgewiesen, wären hier zu erwähnen, aber nicht zu übersehen, dass alle diese Symptome nicht nothwendig im Gefolge einer Arsenvergiftung eintreten müssen. Erfolgt die Resorbtion des Arsens sehr schnell, so findet der Tod häufig unter Erscheinungen der Narkose statt, ohne dass auffällige pathologische Veränderungen nachweisbar werden [1]). Einen Fall von Arsenvergiftung beim Menschen führen Grohe und Mosler an, der insofern interessant ist, als er schnell tödlich verlief (17 Stunden), dabei aber die von Saikowsky beim Kaninchen beobachteten pathologischen Veränderungen, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Grade, ebenfalls nachweisbar waren. Derselbe betrifft ein zweijähriges Kind, welches arsenigsaures Kupferoxyd genossen, den grössten Theil desselben aber kurz darauf wieder ausgebrochen hatte. (Limpricht hatte im Erbrochenen leicht das Arsen nachweisen können.) Dieser Fall ist auch deshalb wichtig, als man nach der Section das Gift so vollständig entfernt fand, dass Schwanert in Magen, Darm und Leber vergeblich darnach suchte [2]).

§. 30. Für den Fall, wo eine baldige Verbreitung des Giftes durch den ganzen Körper angenommen werden darf, ist an den Umstand zu erinnern, dass die Kadaver mit Arsenverbindungen Vergifteter oft sehr langsam in Fäulniss übergehen oder geradezu allmählig mumificirt werden.

§. 31. Dass sehr häufig nach Genuss grösserer Mengen von Arsenpräparaten Erbrechen eintritt, haben wir schon früher erwähnt. Es ist dies nach Husemann [3]) besonders bei Kupferverbindungen des Arsens der Fall. Hier muss noch einmal dieses Umstandes gedacht werden, um auf die Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, die bei vermutheter Vergiftung auf solchem Wege entleerten Massen einer gerichtlichen Prüfung zu unterwerfen. Namentlich wird dies um so nothwendiger, als mitunter das Gift so vollständig ausgebrochen werden kann, dass der Patient mit dem Leben davon kommt und keine andern Objecte herbeigeschafft werden können,

---

giftungen mit Arsen nach äusserlicher Application, sowie nach Einführung in die Scheide ist die betr. Literatur nachzusehen in d. Vierteljahrschr. f. ger. Med., B. 25, p. 110.

[1]) Einen solchen Fall aus neuester Zeit beschreibt Heydloff in der Berliner klinisch. Wochenschr., Jahrg. 1865, No. 43, p. 430.

[2]) Vergl. Arch. f. path. Anat., B. 34. p. 208. — Eine Anzahl recht lehrreicher Vergiftungsfälle mit Arsen hat Keber in der Vierteljahrschr. f. ger. Med., B. 23. p. 271, und B. 24, p. 131 beschrieben.

[3]) Toxicologie, p. 824.

durch die das Verbrechen wahrscheinlich gemacht würde [1]). In solchen Fällen muss, wo irgend möglich, auch der Harn einer Untersuchung unterworfen werden.

§. 32. Man hat noch nicht sicher nachweisen können, dass einzelne Organe des Körpers das Arsen mit besonderer Vorliebe aufnehmen oder festhalten. Das steht aber fest, dass es sehr leicht ins Blut übergeht und mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird. Vielleicht, dass auch die Leber schnell einen Theil des Giftes in sich aufnimmt. Bei der Untersuchung — und das gilt sowohl bei chronischer als acuter Vergiftung — hat man demnach ausser Magen und Darmkanal auch namentlich Leber (Galle, in der Taylor es nachgewiesen) und Blut in Betracht zu ziehen. Ja es kann in diesem Falle wünschenswerth werden, auch das Vorhandensein von Arsen in anderen Organen und im Muskelfleische darzuthun. Die schliessliche Abscheidung des Arsens erfolgt zum Theil durch die Nieren, man wird aber doch gut thun, auch die Faeces eines mit Arsen Vergifteten einer Prüfung zu unterwerfen, in denen ein anderer Theil wohl als Schwefelarsen erwartet werden kann. Wenn mit Arsensäure oder deren Verbindungen eine Vergiftung ausgeführt worden, muss man im Auge behalten, dass ein Theil der Säure als Vertreter von Phosphorsäure in die Knochensubstanz eingegangen sein kann. Im Inhalte von Vesicatorblasen eines mit Arsen Vergifteten hat man das Gift nachgewiesen, was als Beweis für partielle Abscheidung durch die Haut aufgefasst wird.

§. 33. Im Ganzen kann behauptet werden, dass wohl kaum ein Gift existirt, welches so leicht chemisch nachgewiesen werden könne, und bei dem so geringe Mengen genügten, die Gegenwart sicher festzustellen, als das Arsen. Gerade aber dieser letztere Umstand, so glücklich er auf der einen Seite ist, kann dennoch auf der andern Seite für den Beweis stattgehabten Verbrechens nachtheilig ausgebeutet werden. Es darf nicht geläugnet werden, dass zufällige Anwesenheit von Arsen im Körper möglich, ohne dass sogleich an eine durch dasselbe geschehene Vergiftung gedacht werden könnte. Es ist allerdings zugestanden, dass in den lebenden Körpern gelangte Arsenmengen zum Theil sehr schnell wieder theilweise aus dem Körper entfernt werden, indessen gilt dies doch nur von verhältnissmässig kleinen Bruchtheilen des gesammten zugeführten Quantums. Bei Hunden, die einer beabsichtigten Vergiftung mit arseniger Säure nicht erlagen, konnte man noch 17 Tage [2]) nach der Einführung in den Körper Arsen im Harne nachweisen. Arsenhaltige Medicamente, selbst wenn sie tagelang vor dem Tode genossen werden, könnten zunächst schon zu Irr-

[1]) Es kann wohl gerade als feststehend angesehen werden, dass nicht zu grosse Dosen sicherer tödlichen Ausgang herbeiführen, als zu bedeutende Mengen, bei denen oft heftiges und schnell eintretendes Erbrechen eine so gründliche Entleerung der genossenen Substanzen herbeiführt, dass der Patient meistens gerettet wird. Einzelne hierher gehörige Fälle siehe Buchner's N. Repert. f. Pharm., B. XII., p. 97.

[2]) Buchner a. a. O. Vergl. auch Schaeffer — Chem. Ctrbl., Jahrg. 1858, p. 168.

thümern veranlassen[1]). Andererseits ist auch nicht zu läugnen, dass sich in den Nahrungsmitteln, die dem Menschen zu Gebote stehen, kleine Mengen von Arsen vorfinden können. Pflanzen, einem arsenhaltigen Boden entsprossen, werden von jenem Stoff in sich aufnehmen und es werden gerade diejenigen Theile, in denen der grösste Gehalt an Phosphaten vorhanden, d. h. die nahrhaftesten (vor allem die Samen), als diejenigen bezeichnet werden können, in denen wir die grösste Menge aufgespeichert zu erwarten haben. Auch arsenhaltiges Wasser könnte als Trinkwasser Benutzung gefunden haben und zwar nicht allein ein solches, welchem dieser Stoff durch die in die Erde sickernden Abfälle chemischer Laboratorien[2]) oder von Fabriketablissements zugeführt werden[3]). Wie viele Mineralwässer setzen allmählig einen ockerigen Niederschlag ab, in dem man nicht blos Spuren von Arsen findet? — Die von Wackenroder gemachte Analyse des Ockers aus dem Mineralwasser von Rehme möge ein Beispiel für Viele liefern[4]).

§. **34.** Ganz besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass ein Arsengehalt in vielen Erdschichten und dem diese durchdringenden Wasser vorhanden sein kann, für den Fall, dass eine Untersuchung schon bestatteter Leichen angeordnet wird. Es ist hier unumgänglich nöthig, wenn in solchem Falle Arsen gefunden wird, nachzuweisen, ob in der umgebenden Erde ebenfalls von dem Gifte vorhanden oder nicht. Da es denkbar wäre, dass in die unmittelbar unter dem Sarge oder dessen Ueberbleibseln gelegenen Erdschichten allmählig arsenhaltige Flüssigkeiten, welche der Leiche ihren Gehalt verdanken, eingedrungen wären, andererseits aber auch das Arsen, welches sich in den Ueberbleibseln der Leiche nachweisen liess, aus höheren Erdschichten entstammen könnte, aus denen es durch die eindringende Feuchtigkeit in die Tiefe geführt worden, so muss man, wie schon gesagt, auch oberhalb des Sarges eine Probe der Erde untersuchen und in zweifelhaften Fällen wird es sogar nothwendig sein, einige Fuss weit seitlich aus derselben Erdschicht, in die der Sarg ursprünglich eingebettet worden, besondere Proben zu entnehmen und der Untersuchung zu unterwerfen.

---

[1]) Ganz besondere Aufmerksamkeit dürfte die Kakodylsäure in Anspruch nehmen, die neuerdings von Jochheim („Ueber chronische Hautkrankheiten und ihre Behandlung" — Darmstadt) in die Medicin eingeführt wurde. Jedenfalls muss dieses Präparat als ein solches bezeichnet werden, welches die gewöhnlichen giftigen Eigenschaften der gebräuchlicheren Arsenverbindungen nicht theilt, so dass z. B. täglich 4—5 Gran des Mittels eine Zeit lang ertragen werden. Dass sich indessen bei längerer Anwendung der Substanz üble Folgen herausstellen, geht aus Mittheilungen von Renz (Deutsches Arch. für klin. Med., B. I., Heft 2, p. 235) hervor. Vergl. übrigens auch Chomse: „De ratione qua se habeant oxydum atque acidum kakodylicum in organismo animalium disquisitiones". Diss. inaugural. Dorpati 1859.

[2]) Einen solchen Fall führt z. B. Fresenius auf.

[3]) Vergl. Vierteljahrschr. f. ger. Med. Jahrg. 1864.

[4]) Vergl. Arch. f. Pharm. B. 78, p. 129.

§. **35.** Es sei hier schliesslich bemerkt, dass aber auch der umgekehrte Fall nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass nämlich ursprünglich in einer Leiche gewesenes Arsen aus dieser fortgeführt sei. Ein Ausgelaugtwerden mittelst durchsickernden Wassers wäre hie und da allenfalls denkbar. Weniger wahrscheinlich ist es, dass alles Arsen bei der Verwesung als Arsenwasserstoff entweichen könne.

§. **36.** Hat der Chemiker die Gegenwart von Arsen in einer ihm übergebenen Substanz dargethan, dann wird die nächste Frage, deren Beantwortung man von ihm verlangt, die sein, ob das Gift in so grosser Menge vorhanden, dass dadurch schädliche Einflüsse ausgeübt werden konnten. Allerdings wird hierauf nur in den seltensten Fällen mit ja oder nein geantwortet werden können. Nicht selten wird man sich begnügen müssen, zu sagen, ob der Chemiker eine quantitative Bestimmung vornehmen kann und falls dies möglich, die gefundene Menge angeben. Man wird in zweifelhaften Fällen die Menge von Arsen zu ermitteln suchen, welche durch gewisse Nahrungsmittel, Wasser etc. zugeführt werden konnten; damit hört die Function des Chemikers auf. Dem Arzt muss es dann vorbehalten bleiben, darüber zu urtheilen, ob Symptome nachweisbar, aus denen auf wirkliche Vergiftung geschlossen werden kann, und dem Richter bleibt es überlassen, zu untersuchen, ob das Gift absichtlich gereicht wurde oder zufällig in die fraglichen Gemenge gelangte.

§. **37.** Ich möchte hier noch in Bezug auf die chronischen Arsenvergiftungen, namentlich solche, die durch den Aufenthalt in mit arsenhaltigen Farben decorirten Räumen bedingt sind, ein paar Worte einfliessen lassen. Es sind, wie schon oben bemerkt, namentlich die als Scheele'sches und Schweinfurter Grün bekannten grünen Farben als höchst schädlich zu erwähnen [1]). In der Mehrzahl der Fälle, wo diese Farben üble Folgen veranlasst haben, hat man es mit Tapeten oder Wänden zu thun, auf welche die Farbe als Wasserfarbe aufgetragen. Es ist unvermeidlich, dass nicht allmählig ein Theil derselben sich mechanisch ablöse. Der Staub eines mit Schweinfurter Grün decorirten Zimmers wird mehr oder minder viel von diesem Gifte enthalten. Will man darüber Gewissheit haben, so braucht man nur einige reine Teller aufzustellen, und nach einigen Tagen oder Wochen den auf sie gefallenen Staub zu sammeln und zu untersuchen; man wird sehr oft Arsen nachweisen können. Da es sich unter den angedeuteten Umständen in den wenigsten Fällen sogleich um tödliche Erkrankungen handelt, so wird man gewiss meistens durch Translocation des Patienten oder durch Entfernung des schädlichen Stoffes den indirecten Beweis liefern können, dass dieser die Ursache einer

[1]) Vergl. hierüber auch Oppenheim im „Neuen Jahrb. f. Pharm.", Jahrg. 1860, p. 29, wo ein hierher gehöriger Fall chronischer Arsenvergiftung mitgetheilt wird; ferner „Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht worden" von Chevalier. Deutsch von Artus — Weimar 1860.

Erkrankung gewesen. Sind die Wände eines solchen Raumes auch zu gleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung entstandenes Arsenwasserstoffgas bezeichnet. Letzteres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farbe fixirt worden (Leim, Gummi etc.), aus dem arsenigsauren Kupferoxyde entstehen. Den directen Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, hat man vorläufig nicht führen können; auch das war bisher unmöglich direct chemisch zu beweisen, dass eine flüchtige Arsenverbindung in der Luft vorhanden. Ob dort, wo auf einer Wand Scheele'sches Grün in Form von Oelfarbe aufgetragen, von der Entstehung von Arsenwasserstoff gesprochen werden kann, muss ich dahin gestellt sein lassen. Die mechanische Ablösung der Farbe ist hier nicht zu befürchten.

§. 38. Zur Abscheidung des Arsen aus Gemengen mit organischen Stoffen sind schon früher die Meth. I. und XI. (§. 22) empfohlen, die sich, wie aus dem bereits Gesagten hervorgeht, gegenseitig ergänzen. Ich habe dem dort für das Arsen im Allgemeinen Gesagten Nichts hinzuzufügen. Beide Methoden liefern uns dasselbe, mag es ursprünglich in einer Form vorgelegen haben, wie sie wolle, als Arsensäure.

Hat man nach Meth. XI. die organischen Substanzen zerstört, so ist natürlich bei genügender Vorsicht vollständige Oxydation derselben erreicht. Eine solche ist aber nur möglich, wenn man Ueberschuss von salpetersaurem Salz anwendet und ein solcher Ueberschuss ist auch deshalb durchaus nöthig, weil sonst die organische Substanz reducirend auf die Arsenverbindung einwirken, Arsen durch Verflüchtigung verloren gehen könnte. Im Rückstand nach dem Verpuffen bleibt, wenn Kali- oder Natronsalpeter angewendet worden, ein Theil dieser Salze, wie gesagt, unzersetzt, ein andrer findet sich zu salpetrigsaurem Salz reducirt. Beide Klassen von Salzen müssen möglichst entfernt werden, bevor man das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällen kann, weil letzterer bekanntlich durch sie wie durch Chlor und seine Sauerstoffverbindungen zersetzt, sein Wasserstoff zu Wasser oxydirt, sein Schwefel grösstentheils als solcher abgeschieden wird. Man bewerkstelligt die Abscheidung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure in den meisten Fällen mittelst überschüssiger Schwefelsäure. Man erhitzt mit derselben den in wenig Wasser gelösten Rückstand der Verpuffung so lange in einem Porzellanschälchen, bis keine Dämpfe von Salpetersäure mehr entweichen, dagegen ein Theil der Schwefelsäure sich zu verflüchtigen beginnt. Merkwürdigerweise geht hierbei nicht alle Salpetersäure (oder salpetrige Säure) fort. Ein kleiner Antheil hält sich in der Flüssigkeit, selbst wenn man grössere Mengen der Schwefelsäure abgedunstet hat. Es lässt sich dies leicht nachweisen, wenn man zu der nur wenig abgekühlten Flüssigkeit schnell Wasser zusetzt, wobei sich deutlich der Geruch der salpetrigen Säure zeigt, oft auch rothe Dämpfe

von Untersalpetersäure [1]). Der hier bleibende Rückstand wird in mindestens 10 Volumen destillirten Wassers gelöst und kann nun, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Die dort angezeigten Gesichtspunkte sind, mit Ausschluss der auf organische Beimengungen bezüglichen, auch hier massgebend.

§. 39. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff liefert uns in beiden Fällen einen blassgelben bis citronengelben Niederschlag, der Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel enthält und der auch (Meth. I.) mehr oder minder verunreinigt sein kann mit schwefelhaltigen organischen Stoffen von unbekannter Zusammensetzung. Wäre Zinn oder Kadmium zugegen gewesen, so würden auch diese als gelber Niederschlag gefällt sein. Wir dürfen aber daraus, dass ein gelblicher Niederschlag entstanden, niemals unbedingt auf das Vorhandensein von Arsen oder eines der übrigen Metalle schliessen. Namentlich unsicher machen der mitgefällte Schwefel und die ihn begleitenden organischen Stoffe das Urtheil, da sie oft mit einer Farbe präcipitirt werden, die der des Schwefelarsen täuschend ähnlich ist.

§. 40. Um den Zeitverlust zu vermeiden, welcher bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff dann unumgänglich, wenn man sicher sein will, dass nicht Spuren von Arsen sich der Beobachtung entziehen, haben Wöhler (a. a. O.) und später Fresenius und Babo (a. a. O.) empfohlen, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren. Die genannten Autoren brachten zu diesem Zweck schweflige Säure in Vorschlag, die man am besten im Gaszustande [2]), oder, wo viel freie Säure in der Flüssigkeit zugegen ist und eine Vermehrung der in der Flüssigkeit vorhandenen Salze nicht schädlich werden kann, durch saures schwefligsaures Natron einführt. Jedenfalls ist es auch hier rathsam, schon vor der Einwirkung der schwefligen Säure alles freie Chlor und seine Oxyde, ebenso die Salpetersäure und salpetrige Säure möglichst zu entfernen und das Einleiten der Säure, wenn man sie in Gaszustand anwendet, so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Später muss allerdings vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die schweflige Säure durch Erhitzen möglichst vollständig wieder ausgeschieden werden, weil sonst durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure eine grosse

[1]) Will man diesen Versuch machen, und so den Rest der Säuren, soweit es überhaupt möglich entfernen, so muss man, um das Springen des Gefässes zu vermeiden, ein möglichst dünnes Schälchen aus ächtem Porzellan anwenden. Man setzt es vor dem Wasserzusatz, um keinen Verlust durch Verspritzen zu haben, in ein grösseres Becherglas.

[2]) Da gleichzeitige Gegenwart von Kohlensäure nicht schadet, so rathe ich, die schweflige Säure aus concentrirter reiner Schwefelsäure durch Erhitzung mit Holzkohlen darzustellen. Selbstverständlich muss das Gas durch Wasser gewaschen werden.

Menge des ersteren unwirksam gemacht und im Niederschlage viel Schwefel angehäuft wird. Da die arsenige Säure leicht und schnell durch Schwefelwasserstoff als dreifach Schwefelarsen präcipitirt wird, so kann man, nachdem die Flüssigkeit vollständig mit ersterem gesättigt ist, nach kurzer Zeit filtriren. Dieses Schwefelarsen hat eine mehr gesättigt, schön citronengelbe Farbe. Uebrigens ist, wenn man nur die gehörige Zeit anwenden kann, eine Behandlung mit schwefliger Säure in den wenigsten Fällen direct zu verlangen. Empfehlenswerth dürfte sie dort sein, wo sich in der Flüssigkeit viel Eisenoxyd befindet (etwa aus Kirchhofserden herrührend oder als Antidot — Eisenoxydhydrat — angewendet). Bekanntlich zersetzt sich Eisenoxyd mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung zu Eisenoxydul, Wasser und Schwefel. Letzterer Process beansprucht in solchen Fällen oft sehr grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und verunreinigt das endlich fallende Schwefelarsen mit sehr grossen Mengen freien Schwefels. Kochen mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure verwandelt das Eisenoxyd in Oxydul und es fällt somit die Quelle für den freien Schwefel fort.

§. 41. Wir wollen hier zunächst den Fall besonders ins Auge fassen, dass der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag von metallischen Verbindungen nur Schwefelarsen enthalte. Es sind hier folgende Aufgaben zu erfüllen:

1) die Schwefelverbindung soll wiederum zu einer löslichen Verbindung des Arsen umgewandelt werden,

2) der mitgefällte Schwefel und die begleitenden organischen Stoffe sollen möglichst unschädlich gemacht werden.

Beide Aufgaben lassen sich durch ein und dieselbe Operation ausführen, die im wesentlichen auf eine Oxydation herauskommt, bei der als oxydirende Substanz Salpetersäure angewendet wird. Man hat, um den beabsichtigten Zweck zu erreichen, zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

A. Oxydation durch Verpuffen. Der Niederschlag auf dem Filter wird genügend ausgewaschen. Der Rückstand, den man möglichst vollständig vom Filter abschabt, wird mit etwas kohlensaurem Natron (etwa gleiche Theile) und etwa dem doppelten Gewichte an salpetersaurem Natron gemengt und dann getrocknet, das trockne Gemenge in einem Porzellantiegel, wie in Meth. XI. (§. 22) beschrieben, verpufft. Oder besser, man übergiesst den Niederschlag in einer Porzellanschale mit stärkster Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, benetzt aufs Neue mit Salpetersäure, verdampft wieder und wiederholt diese Operationen bis ein hellgelb gefärbter Rückstand bleibt, den man mit Aetznatron neutralisirt, dann mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron mengt und verpufft [1]). In allen Fällen muss später durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Salpeter- und salpetrige Säure fortgeschafft werden (cfr. §. 38).

---

[1]) Auch hier kann man, nachdem man mit Aetznatron neutralisirt hat (ohne weiter kohlensaures Natron zuzufügen) mit salpetersaurem Ammoniak verpuffen.

B. Oxydation auf nassem Wege. Vortheilhaft ist es, namentlich wenn nur sehr kleine Mengen des Niederschlages zur Verfügung stehen, oder wenn man auch noch auf andere Metalle untersuchen will, den nicht getrockneten Rückstand auf dem Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit zu behandeln. Die Sulfurete des Arsens, ein Theil der organischen Stoffe und des freien Schwefels lösen sich in dieser Flüssigkeit[1]) (während die grösseren Mengen des Antimon-, Quecksilber- und Kupfersulfurets, sowie das Zinn-, Gold-, Silber-, Blei- und Wismuthsulfuret, falls sie zugegen, ungelöst bleiben). Die braune Flüssigkeit wird mit reiner Schwefelsäure unter Umrühren neutralisirt, dann noch ein Ueberschuss letzterer Säure (etwa das zweifache der bereits verbrauchten Säuremenge) zugesetzt und in einer Porzellanschale erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit unter Umrühren einige Gran gepulverten salpetersauren Natrons zumischt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis Alles gelöst worden und bis eine kurze Zeit lang sich Schwefelsäuredämpfe entwickelt haben, während die Flüssigkeit auch nach solchem Erhitzen farblos oder hellgelblich geblieben. Im Ganzen gelten auch hier dieselben Gesichtspunkte, die schon früher angedeutet worden sind, und soll auch hier namentlich möglichst wenig Salpetersäure in der Lösung bleiben[2]). Fresenius (a. a. O.) lässt die Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausführen. Die Salpetersäure muss in der That concentrirt sein, weil sonst der Schwefel leicht zu grösseren Massen zusammenschmilzt, die der Oxydation lange Zeit wiederstehen.

Die auf die eine oder andere Weise vorbereitete Flüssigkeit kann direct zu Versuchen im Marsh'schen Apparate, ebenso zur Ermittelung des Arsens nach dem Verfahren von Reinsch benutzt werden.

Ich glaube, dass diese Methoden dem Bedürfnisse vorläufig völlig genügen. Nur der Vollständigkeit wegen will ich hier noch bemerken, dass man auch vorgeschlagen, den Niederschlag von Schwefelarsen nach dem Lösen in Kalilauge durch Kochen mit überschüssigem Kupferoxyd zu arsensaurem Kali zu oxydiren. Die hier erhaltene Lösung kann übrigens,

---

[1]) Man kann entweder direct das Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit füllen, die abgelaufene Flüssigkeit ein bis zwei Mal auf das Filter zurückgiessen, und endlich, nachdem wieder völlig abgelaufen, mit Wasser ein bis zwei Mal nachwaschen, oder (wenn es nicht darauf ankommt, dass ein Theil der unlöslichen Substanzen in der Flüssigkeit suspendirt bleibt) das vom Trichter genommene Filter in einer Porzellanschale ausbreiten und nun mit Ammoniakflüssigkeit abspülen. — Will man vermeiden, dass sich Spuren von Kupfer und anderen Metallen mit lösen, so ersetze man das Ammoniak durch Kalilösung (vergl. Wiggers in Canstatt's Jahresbericht f. Pharm., Jahrg. 1864, p. 165.

[2]) Vergl. Meyer in Anal. d. Chem. u. Pharm. B. 66, p. 237. Bei der späteren Untersuchung, namentlich nach der Methode von Marsh, dürften allerdings kleine Mengen von Salpetersäure meistens nicht schaden, indessen ist es doch, besonders wenn nur geringe Mengen von Arsen zu erwarten sind, zu empfehlen, die Entfernung von Salpetersäure nicht zu unterlassen. Ich will in Bezug auf diesen Gegenstand auf eine Polemik, die zwischen Fresenius und Rieckher Statt gehabt, verweisen. Vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 389.

nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt hat, direct in den Marsh'schen Apparat gebracht werden.

§. 42. Um das Arsen weiter zu constatiren, bedient man sich folgender Methoden:

I. Ermittlung des Arsens nach der Methode von Marsh.

Ich gebe diese Methode nicht in der ursprünglichen Form, sondern so, wie dieselbe allmählig ausgebildet worden ist und mit den Cautelen, die man augenblicklich für dieselbe als unerlässlich erkannt hat.

Die Methode beabsichtigt, das Arsen in Substanz vorzuführen; sie beruht auf folgenden Principien:

1) In Flüssigkeiten, welche das Arsen als Arsensäure, arsenige Säure oder in Form der löslichen Salze dieser Säuren enthalten, wird durch Wasserstoff im status nascendi das Oxyd des Arsens zu Arsen reducirt.

2) Wasserstoff und Arsen, wenn beide im status nascendi auf einander wirken, verbinden sich zu gasförmigem oder festem Arsenwasserstoff; es entweicht ein beträchtlicher Theil als gasförmiger Arsenwasserstoff [1]).

3) Gasförmiger Arsenwasserstoff wird, wenn er durch eine (an einer Stelle) glühende Glasröhre geleitet wird, zerlegt, metallisches Arsen legt sich an die kälteren Theile des Rohres als spiegelnder glänzender Ueberzug. Ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Wasserstoff an der Luft entzündet, verbrennt zu Wasser und Arsen, welches erst, nachdem aller Wasserstoff oxydirt worden, zu arseniger Säure verbrannt wird. Wird letztere Oxydation durch Abkühlung, etwa durch eine in die Flamme gebrachte Porzellanplatte gehindert, so kann auch hier ein Beschlag von metallischem Arsen erzielt werden.

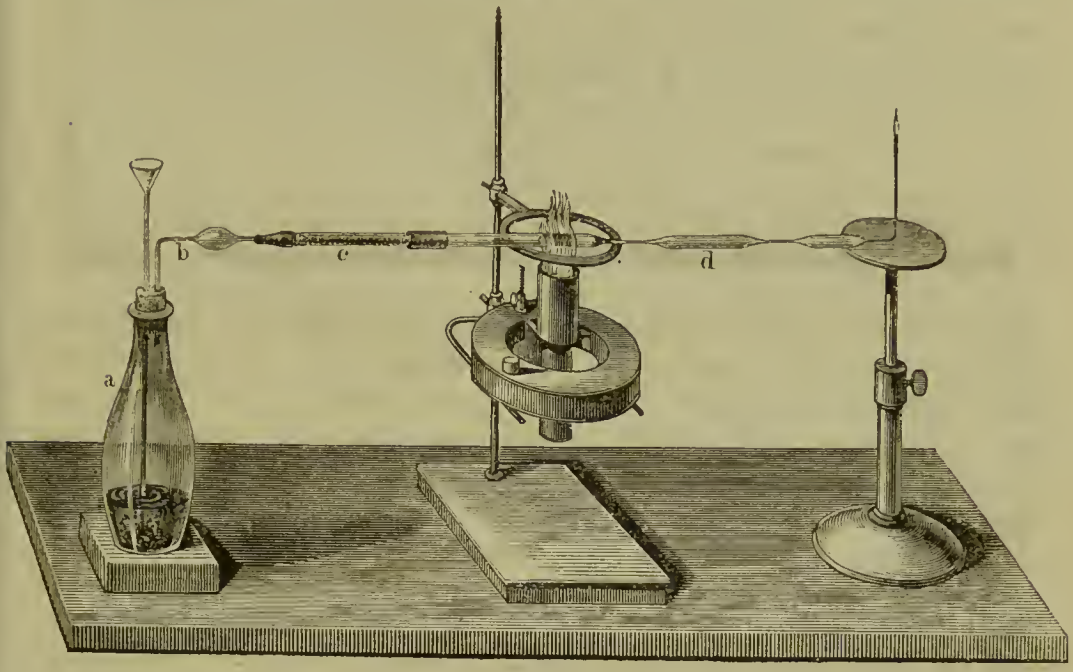
Folgendes sind die Einzelheiten des Versuches. Als Quelle des Wasserstoffs dient chemisch reines Zink und verdünnte Schwefelsäure (1:8). Man bringt dieselben in eine ziemlich geräumige Flasche (Fig. 3. a), die höchstens zu ein Drittel davon angefüllt wird und die mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist. Durch letzteren geht ein Trichterrohr zum Nachgiessen der Säure und der zu untersuchenden Flüssigkeit, sowie ein zweites knieförmig gebogenes Rohr b, welches man passend entweder unterhalb der knieförmigen Biegung oder hinter derselben ein bis zwei Mal kugelförmig erweitert. Das andere Ende des knieförmigen Rohres ist luftdicht in einem Chlorcalciumröhrchen c befestigt, welches den Zweck

---

[1]) Ich glaube nicht, dass absolut alles Arsen bei einem solchen Versuche in Form von gasförmigem Arsenwasserstoff abgeschieden wird. Lässt man selbst tagelang die Wasserstoffentwicklung anhalten und bringt man auch die Lösung in sehr kleinen Portionen in den Apparat, so findet man doch in einem vorgelegten Gefässe mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht alles Arsen wieder, trotzdem man leicht den Versuch so leiten kann, dass kein Arsenwasserstoff unabsorbirt durch die Flüssigkeit geht. Es scheint vorläufig bei diesem Verfahren das Mitentstehen von festem Arsenwasserstoff sich nicht völlig vermeiden zu lassen.

hat, das entwickelte Gasgemenge zu entwässern. Man kann als solches entweder ein Uförmig gebogenes Rohr nehmen oder die gewöhnlich in der organischen Analyse gebräuchlichen Chlorcalciumröhren, hat auch wohl besonders zu diesem Zweck construirte Apparate, bei denen die Uröhre auf der einen Seite verjüngt, der verjüngte Theil knieförmig gebogen und

Fig. 3.



in ein bis zwei Kugeln ausgeblasen ist. Otto lässt das Chlorcalciumrohr nur in der hintern Hälfte mit Chlorcalcium, in der vorderen Hälfte mit Aetzkali in Stücken füllen. Er beabsichtigt, durch das Kali die mit fortgerissene Schwefelsäure zu neutralisiren, die sonst, auf das Chlorcalcium einwirkend, Salzsäure liefern würde und zum Entstehen von Chlorarsen Veranlassung bieten könnte [1]). Ich möchte dieser Massregel noch aus einem andern Grunde das Wort reden, um nämlich entstandenen Schwefelwasserstoff zu binden [2]), und zwar wünsche ich diesen Stoff schon deshalb fernzuhalten, weil er die so sehr genaue Probe mit schwefelsaurem Silberoxyd, von der weiter unten die Rede sein soll, trügerisch macht. Leider ist aber nur dort diese Anwendung von Aetzkali zulässig, wo man sicher ist, dass kein Antimon vorhanden (vergl. Antimon) oder wo man Arsenwasserstoff allein constatiren will. Antimonwasserstoff wird durch festes Kali völlig zerlegt, Arsenwasserstoff bleibt auch bei Gegenwart des Antimonhydrüres von Kali unzersetzt. — An der andern Seite des Chlorcalciumrohres befestigt man ein etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Meter langes Glasrohr d aus blei-

[1]) Vergl. Otto „Ausmittelung der Gifte" a. a. O.

[2]) Wie Kolbe nachgewiesen hat, wird, wenn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink eine Temperatur über 30° C. eintritt, ein Theil der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 119, p. 174.)

freiem, möglichst schwer schmelzbarem Glase, 5—7 Millimeter im Lichten und $1^1/_2$ Millimeter dick im Glase (Fig. 4)[1]. Dieses Rohr ist dazu bestimmt, das Gasgemisch so weit zu erhitzen, dass der Arsenwasserstoff zersetzt wird. Es muss genügend unterstützt werden, damit es sich beim Erhitzen nicht biegt. An seinem äussersten Ende wird es in eine feine Spitze ausgezogen. Otto lässt das Rohr unmittelbar hinter der Stelle, die er erhitzen will, also dort, wo sich das reducirte Arsen anlagern soll, vorher verengen (Fig. 5), eine

Fig. 4.

Fig. 5.

Massregel, die übrigens nicht unumgänglich nothwendig ist. Das Erhitzen geschieht mit einer Argand'schen Weingeistlampe, oder, wo man Leuchtgas zur Verfügung hat, mittelst des Bunsen'schen Brenners. Die Röhre muss an der erhitzten Stelle deutlich rothglühend sein. Die Zusammenstellung des ganzen Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die weitere Ausführung des Versuches bietet keine Schwierigkeiten. Man hat sich, wie schon früher gesagt, zu überzeugen, dass Zink und Schwefelsäure rein sind, was dadurch geschieht, dass man mindestens eine halbe Stunde lang Wasserstoff entwickelt und durch die erhitzte Röhre leitet und erst dann in die Flasche die auf Arsen zu untersuchende Substanz bringt, wenn man nach Verlauf dieser Zeit in der Röhre keinen dunklen Anflug von Arsen findet. Dass die Röhre erst dann erhitzt werden darf, wenn man sicher sein kann, dass durch das entstandene Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben, brauche ich wohl kaum zu sagen. Die Gemische von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, welche zuerst aus dem Apparate treten, kann man benutzen, um mittelst schwefelsauren Silberoxydes auf Abwesenheit oder Anwesenheit von Arsen zu prüfen (vergl. weiter unten).

Je nach der grösseren oder geringeren Menge vorhandenen Arsens wird schneller oder langsamer der Anflug von Arsen entstehen. Erst wenn man nach stundenlangem Durchleiten von Gas durch die glühende Röhre keinen Anflug erhalten hat, darf man sicher sein, dass kein Arsen anwesend.

In den meisten Fällen, wo man in der That mit einer Arsenvergiftung zu thun hat, wird es eines so lange fortgesetzten Durchleitens allerdings nicht bedürfen. Man darf aber nicht unterlassen, zu einzelnen Controlle-

[1]) Es wäre zu wünschen, dass die Glashütten, welche sich mit der Anfertigung der sogenannten böhmischen Glasröhren für organische Elementaranalyse beschäftigen, auch Röhren von der erforderlichen Dicke für diese Arsenuntersuchungen anfertigen möchten.

versuchen sich auf mehreren verschiedenen Stellen des Glasrohrs einen Arsenbeschlag hervorzubringen. Um dies zu ermöglichen, muss das Rohr die vorher angegebene Länge haben. Auch kann man versuchen, durch Entzünden des nicht vorher (im Rohre) erwärmt gewesenen Gases und Einbringen einer kalten Porzellanplatte in die Flamme auf dieser einen Arsenbeschlag zu erzeugen.

Man bedient sich zu letzterem Zweck passend einer Platte von unglasirtem Porzellan (Bisquit), wo diese fehlt, kann man auch die innere Fläche einer Porzellanschale, eines Tiegeldeckels etc. benutzen [1]). Das Hervorrufen solcher Arsenspiegel erfordert einige Uebung, namentlich wo geringe Mengen von Arsen vorhanden sind (bei sehr kleinen Quantitäten bleibt die Reaction aus, ohne dass man daraus bestimmt auf Abwesenheit von Arsen schliessen dürfte). Das Gas darf nicht aus zu enger Oeffnung und in zu starkem Strome austreten. Die Platte wird etwa in die Mitte der Flamme gebracht. Ein und dieselbe Stelle der Platte darf in der Flamme nicht zu lange Zeit bleiben, da sonst die Temperatur so weit steigen kann, dass sich das abgelagerte Arsen wieder verflüchtigt. Vor allen Dingen, wenn der Versuch nicht ganz roh angestellt wird, ist auch hier ein Trocknen des zu entzündenden Gases über Chlorcalcium unerlässlich. Rathsam ist es, wenn sich auf diese Weise Arsenflecken erzielen lassen, von denselben auf verschiedenen Platten Proben hervorzubringen, damit man für spätere Identitätsreactionen genügend Material hat und auch einige derselben übrig behält, die man als Corpus delicti der Behörde abliefert.

Die hier beschriebene Nachweisung des Arsens kann nach gewissen Seiten hin als Muster für gerichtlich chemische Untersuchungen überhaupt gelten, insofern wenigstens, als hier in der That möglich, das giftige Metall als solches abzuscheiden und dem Richter vorzulegen. Indessen genügt es doch nicht zum Beweise, dass in der That Arsen vorhanden sei, nachgewiesen zu haben, dass ein solcher Beschlag entstanden. Auch Antimon würde unter ähnlichen Umständen als schwarzer Beschlag abgeschieden werden. Wir werden bald näher auf die Frage eingehen, wie weiter bewiesen werden könne, dass der Beschlag in der That Arsen sei.

Zuförderst muss noch einiger Vorsichtsmassregeln gedacht werden, die für diese Nachweisungsmethode beachtenswerth sind.

Es muss entschieden davor gewarnt werden, falls einmal wegen Mangel an Säure die Wasserstoffentwicklung schwächer werden sollte, concentrirte Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, von Anfang an muss eine verdünnte und bereits völlig erkaltete Schwefelsäure (1:8) benutzt und auch später Säure von derselben Stärke nachgegossen werden. Nimmt die Flüssigkeit allmählig einen grösseren Raum der Flasche ein, so muss der Inhalt in passenden Zwischenräumen, namentlich vor Zusatz der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit, theilweise

[1]) Unächtes Porzellan ist nicht statthaft.

entleert werden. Gegenwart von Verbindungen einzelner Metalle (Quecksilber) verhindert die Entwicklung von Arsenwasserstoff. Andere Metalle (Wismuth) müssen wenigstens durch den Wasserstoff aus ihren hier vorhandenen Verbindungen reducirt werden, bevor Arsenwasserstoff entsteht. Schon vorher habe ich ferner erwähnt, dass wo möglich in der Flüssigkeit keine Salpetersäure, keine salpetrige Säure vorhanden sein darf, und dass Anwesenheit von Chlor und seiner Oxyde ebenso wie die der Salzsäure und der Chloride [1]) vermieden werden muss. Auch die schweflige Säure, Sulfurete, Schwefelwasserstoff und endlich besonders einzelne organische Stoffe können von grossem Nachtheil sein.

Hat man eine arsenhaltige Flüssigkeit, so erkennt man das oft schon beim Eintragen derselben in die Entwicklungsflasche, da dann meist ein sehr heftiges Aufschäumen eintritt, welches bis zum Uebersteigen der Flüssigkeit kommen kann. Wenn man, um das Aufschäumen zu hindern, nur einige Tropfen Alkohol in die Flüssigkeit zu giessen braucht, so will ich doch ein solches Verfahren nicht empfohlen haben. Sehr gute Dienste leistet auch der von Röllig [2]) vorgeschlagene Gasentwickelungsapparat (Fig. 9 und 10) [3]), bei dem man aber die Trockenflasche h durch ein Chlorcalciumrohr und die Reductionsröhre k durch die in Fig. 5 abgebildete Röhre ersetzt; das äusserste Ende der letzteren kann mit einer Platinspitze versehen sein (etwa der Spitze eines Löthrohres). (Vergl. auch unter Artikel Phosphor). Selbstverständlich ist hier in die Flasche a Zink und Schwefelsäure und die zu untersuchende Flüssigkeit zu bringen.

Die Platinspitze ist allerdings zunächst für die Ermittelung des Phosphors (vergl. dort) berechnet, ist indessen auch hier empfehlenswerth, da das Arsenwasserstoffgas mit blauweisser Flamme brennt, eine Reaction, die aber für gewöhnlich nur so lange dauert, als nicht an der Austrittsöffnung des Glases die Temperatur so hoch gestiegen, dass Natron verflüchtigt wird. Meistens wird dieser Moment, der sich durch Auftreten der gelben Natronfärbung in der Flamme kennzeichnet, schon nach wenigen Secunden eingetreten sein, wenn das Gas nicht aus einer Platinspitze tritt. Auf die charakteristische Färbung der Arsenwasserstoffflamme wurde bereits 1830 von Wackenroder aufmerksam gemacht.

---

[1]) Will man die Flüssigkeit nach dem Zerstören mit chlorsaurem Kali und Salzsäure direct, ohne sie der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu unterwerfen, im Marsh'schen Apparate prüfen, so möchte ich dringend empfehlen, vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure alle Chlorverbindungen zu zersetzen. Letzteres Eindampfen muss dann ebenfalls so lange fortgesetzt werden, bis Dämpfe von Schwefelsäure sich verflüchtigen und man wird auch hier, um die letzte Quantität organischer Substanz zu zerstören, von Zeit zu Zeit etwas gepulverten Salpeter zusetzen müssen. — Ueber die Möglichkeit, dass bei Gegenwart von Salzsäure Zinkchlorid verflüchtigt werde und die daraus entspringenden Nachtheile siehe Waekenroder im Arch. f. Pharm., B. 70, p. 14.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2, p. 34.

[3]) Eine andere Form siehe bei Mitscherlich — dessen „Lehrbuch der Chemie".

Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction im Marsh'schen Apparate hat Otto untersuchen lassen. Flüssigkeiten, die noch $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure im CC. enthielten, lieferten bei Anwendung von 80—100 CC. noch einen vollkommen deutlichen Beschlag. Zwenger (a. a. O.) giebt die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei 0,1 Milligramm an. Es fand sich, dass die Menge der Flüssigkeit, die auf einmal in den Apparat kommt, wesentlich auf die Reichlichkeit der Entwicklung von Arsenwasserstoff Einfluss ausübt (Otto). Durchaus muss die Flüssigkeit, in der Arsen gesucht werden soll, in kleinen Mengen ganz allmählig in den Marsh'schen Apparat gelangen [1]). Indessen ist schon vorher von mir angegeben, dass diese Methode nicht alles Arsen, welches wirklich vorhanden, liefert und darin besteht allerdings ein Nachtheil derselben.

Leitet man ein im Marsh'schen Apparate erhaltenes Wasserstoffgas in eine Lösung von Goldchlorid, so wird letzteres Salz reducirt, falls Arsenwasserstoff zugegen. Die Reduction erfolgt indessen nur sehr langsam und beträchtliche Mengen von Arsenwasserstoff entweichen, wenigstens nach meiner Erfahrung, unzersetzt.

Sehr geringe Spuren von Arsen können noch zum Nachweis gelangen, wenn man das aus dem Marsh'schen Apparat tretende Gas gegen ein mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetztes Stück schwedischen Filtrirpapiers treten lässt, oder wenn man dasselbe in eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd [2]) leitet. Es entsteht in ersterem Falle ein brauner Flecken von reducirtem Silber, in letzterem scheidet sich aus der Flüssigkeit ebenfalls metallisches Silber als schwarzbrauner amorpher Niederschlag ab, während in der Flüssigkeit sich das zu arseniger Säure oxydirte Arsen vorfindet. Filtrirt man das Silber ab und fällt man später den Ueberschuss vorhandenen Silbersalzes durch Chlorwasserstoffsäure, so behält man, nachdem man dieses Chlorsilber ebenfalls abfiltrirt hat, die arsenige Säure im Filtrat, die man nun mit Schwefelwasserstoff wieder fällen kann. Ich glaube, dass wenn bei Anstellung dieses Versuches keine Veränderung des Silbersalzes erfolgt, überhaupt nicht erwartet werden darf, dass Arsen aufzufinden ist, und ich unterlasse deshalb bei einer Untersuchung auf Arsen niemals das Wasserstoffgasgemenge (namentlich so lange es noch mit atmosphärischer Luft gemengt ist und doch nicht anderweitig ausgenutzt werden kann) auf ein mit Silberlösung befeuchtetes Stück (schwedisches) Filtrirpapier strömen zu lassen. Dagegen ist zu bemerken, dass, wenn auch diese Methode sehr geeignet erscheint, den negativen Beweis zu führen, dass kein Arsen vorhanden, dort wo Bräunung eintritt, diese nicht ohne Weiteres genügt, als positiver Beweis für die Anwesenheit des Metalles zu dienen. Hat man nicht dafür gesorgt, dass Schwefelwasserstoff

---

[1]) Vergl. Otto „Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie". 3. Aufl. Braunschweig — Vieweg. — 1860.

[2]) Früher wurde salpetersaures Silberoxyd zu diesem Zwecke angewendet, doch scheint nach meinen Erfahrungen das schwefelsaure Salz den Vorzug zu verdienen.

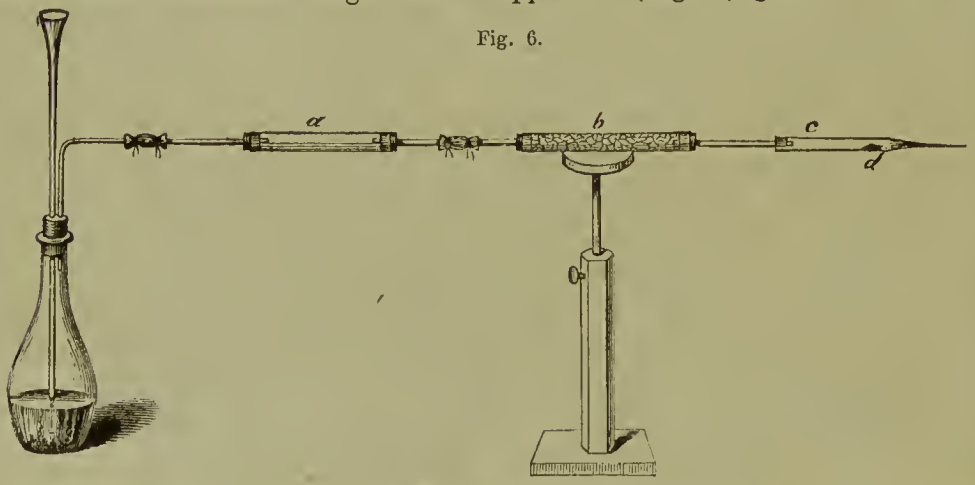
vollkommen ausgeschlossen, so wird auch dieser eine Bräunung von Schwefelsilber veranlassen, ebenso könnten, bei nicht genügender Zerstörung von organischen Stoffen, Kohlenwasserstoff u. dergl. sie herbeiführen. Wichtiger ist, dass auch Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff ähnliche Färbungen hervorbringen und wenn bei richtigem Verfahren auch ersterer nicht vorhanden sein kann, so ist doch Anwesenheit des letzteren nicht zu vermeiden, so bald nur überhaupt Antimon zugegen war (und das Hydrür desselben nicht vorher durch Kali fortgenommen worden).

Neben der Methode von Marsh und den mitgetheilten Erweiterungen derselben werden noch folgende für die Ermittelung von Arsen aufgestellte Methoden hie und da benutzt.

II. Verfahren von Berzelius mit den von Duflos und Hirsch eingeführten Modificationen.

Das (unreine) Schwefelarsen wird in Ammoniakgeist gelöst, die Lösung fast verdunstet, der noch feuchte Rückstand mit entwässertem kohlensaurem Natron gemengt (etwa die doppelte Gewichtsmenge), die Mischung zu kleinen Cylindern geformt, die man bei niederer Temperatur möglichst vollkommen austrocknet. Die Cylinder werden später in die Reductionsröhre c des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 6) gebracht und dort

Fig. 6.

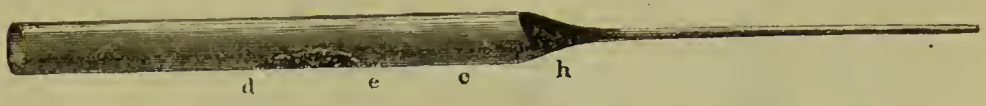


der Einwirkung eines Wasserstoffstromes[1]) ausgesetzt. Nachdem man vorher durch vorsichtiges Erwärmen alle Feuchtigkeit aus der Reductionsröhre

[1]) Um sicher zu sein, dass der Wasserstoff rein sei, soll derselbe nach Duflos und Hirsch durch ein Rohr a geleitet werden, in dem sich mit Sublimatlösung getränkte Baumwolle (besser, wie ich glaube, statt letzterer Bimsteinstücke und statt ersterer Lösung eine Solution von schwefelsaurem Silberoxyd) befindet. Selbstverständlich muss das Gas durch späteres Durchleiten durch ein Chlorcalciumröhrchen (b) wieder getrocknet werden. In die zweite Hälfte des letzteren kann man festes Aetzkali bringen. Die Reductionsröhre c fertigt man aus einem Stück einer Verbrennungsröhre, wie dieselben bei der organischen Elementaranalyse gebraucht werden. Selbstverständlich könnte man zur Entwicklung von Wasserstoff auch eine Modification des in Fig. 9 und 10 abgebildeten Röllig'schen Apparates vorräthig halten.

entfernt hat, erhitzt man später mit einer Argand'schen Lampe und erhält an den kälteren Stellen einen Beschlag von Arsen. (Vergl. Fig. 7. — d—e Stelle, an der der Cylinder erhitzt wird, c—h Beschlag.) Eine

Fig. 7.



Erklärung dieses Vorganges ist von H. Rose gegeben[1]). Auch hiebei wird Arsen in Substanz als Anflug erhalten. Die Methode muss im Vergleich mit der vorigen einfacher erscheinen, ist indessen noch weniger als diese frei von Fehlerquellen. Einmal verflüchtigt sich stets ein Theil des Arsens mit dem Wasserstoffgase, dann aber giebt das Gemenge beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, wie H. Rose (a. a. O.) nachgewiesen, nicht alles Arsen ab und endlich würde sich auch hier Antimon dem Arsen gleich verhalten. Ein Vortheil dieser Methode bestände allenfalls darin, dass man für die Wasserstoffentwicklung nicht mit so grosser Aengstlichkeit arsenfreie Materialien zu schaffen braucht, weil man Mittel hat, das Gas, bevor es einwirkt, völlig von Arsen zu befreien. Duflos und Hirsch (a. a. O.) haben den Verlust, der aus der nicht eintretenden Verflüchtigung desjenigen Antheiles vom Arsen entsteht, welcher als Schwefelarsen-Schwefelnatrium in der Mischung vorhanden ist, dadurch zu umgehen gesucht, dass sie das Schwefelarsen vorher mit concentrirter Salpetersäure zu Arsensäure oxydirten, diese mit Kali (oder Natron) neutralisirten, den Rückstand mit dem Sechsfachen verkohlten Weinsteins mengten und mit Hülfe von Wasser aus dem Gemisch Cylinder formten, die, nachdem sie völlig ausgetrocknet waren, wie oben beschrieben im Wasserstoffstrome erhitzt wurden. Den Vorwurf, dass auch hier ein Theil des Arsens durch Verflüchtigung verloren geht und dass eine Verwechslung mit Antimon möglich, theilt auch diese Modification mit der vorigen.

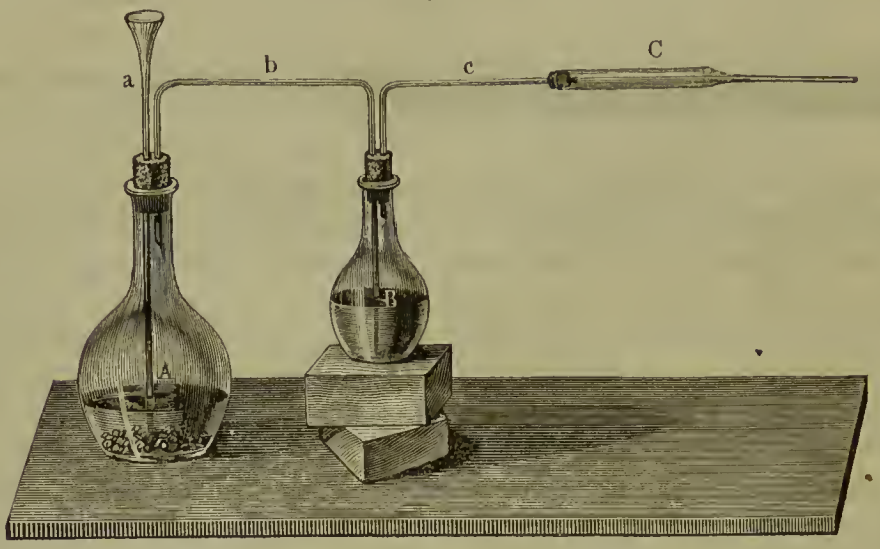
III. Verfahren von Fresenius und Babo[2]).

Dasselbe sucht das Arsen aus dem Schwefelarsen abzuscheiden und zwar durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Cyankalium, bei Abschluss von atmosphärischer Luft. Letzterer wird erreicht durch einen Strom trockenen Kohlensäuregases, den man aus Marmor mit Hülfe von Salzsäure entwickelt und über Chlorcalcium oder durch Schwefelsäure trocknet, dann durch die Reductionsröhre leitet. Zu dem Versuch empfehlen die genannten Autoren beistehenden Apparat (Fig. 8). Das vollkommen getrocknete (reine) Schwefelarsen, sowie es durch Schwefelwasserstoff aus der von organischen Verunreinigungen etc. befreieten Lösung

[1]) Poggendorff Annal. B. 90, p. 565.
[2]) a. a. O. Vergl. auch Fresenius „Anleitung zur qual. chem. Anal."

präcipitirt ist, wird mit 12 Theilen eines Gemenges von 3 Theilen entwässerten kohlensauren Natrons und 1 Theil Cyankalium gemischt und in den Apparat C gebracht. Man schüttet das Gemenge auf einen rinnenförmigen

Fig. 8.



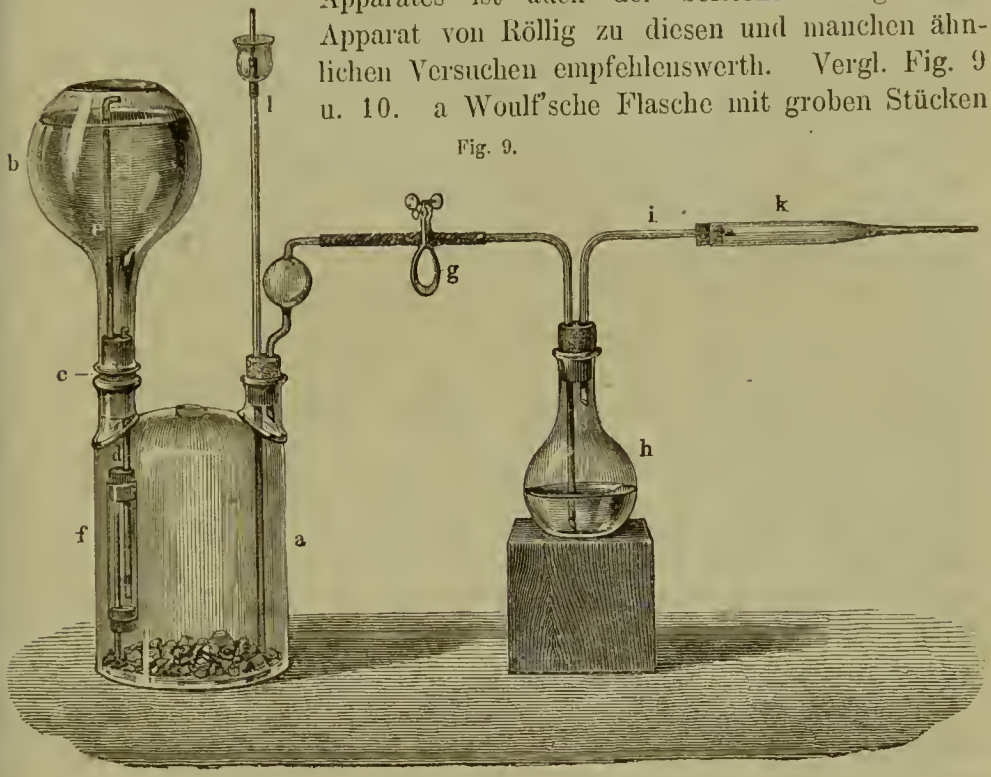
A Apparat zum Entwickeln der Kohlensäure. B zum Trocknen des Gases mit concentrirter Schwefelsäure. C Reductionsröhre.

Streifen Kartenpapier, derselbe wird dann in die Reductionsröhre geschoben, dann die Röhre um 180 ^{0} um ihre Achse gedreht und das Papier mit einer Pincette entfernt. Auch hier muss man, bevor man zur Reduction schreitet, durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Weingeistlampe das Gemenge und die Reductionsröhre möglichst vollständig von Feuchtigkeit befreien. Das spätere Erhitzen geschieht wiederum mit einer Argand'schen Weingeistlampe oder der Bunsen'schen Gasflamme. Das Arsen scheidet sich an den kälteren Theilen des Apparates im regulinischen Zustande ab, aber es ist die Verflüchtigung eines kleinen Antheiles Arsen unvermeidlich. Man erkennt letztere an dem Knoblauchgeruche, den das aus der Reductionsröhre tretende Gas zeigt. Ferner soll sich nach Rose ein Theil des Arsens als Schwefelarsen-Schwefelnatrium der Reduction entziehen, und bei Vorhandensein freien Schwefels im Schwefelwasserstoffniederschlage soll gar kein Arsen sich verflüchtigen [1]). Aus diesem Grunde ist es rathsam, das Schwefelarsen vorher nach §. 41. A. zu oxydiren. Fresenius hat auf diese Weise noch $^1/_{300}$ Gran (0,0002 Gramm) arseniger Säure nachweisen können. Zwenger a. a. O. nur 0,005 Gramm. Im Ganzen erfordert die Ausführung des Versuches etwas mehr Uebung als die des Versuches nach Marsh. Der grösste Vortheil der Methode ist in dem Umstande zu suchen, dass Antimonverbindungen unter diesen Bedingungen keinen Beschlag von Antimon geben (ebensowenig ist Gegenwart von Zinn störend. Rose a. a. O.) Auch

[1]) a. a. O.

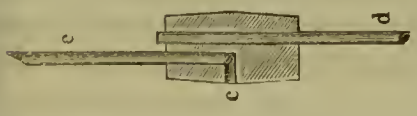
das kann als Vorzug der Methode gelten, dass nicht allein die Sulfurete, sondern auch die Oxyde des Arsens, seine Salze etc. (erstere mit den oben erwähnten Beschränkungen) direct nach ihr verarbeitet werden können. Ueber eine etwaige Verwechslung des hier erhaltenen Arsenspiegels mit einem Anflug von Schwefelquecksilber ist zu vergleichen Fresenius Zeitschr. für anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 143. Statt des in Fig. 8 abgebildeten Apparates ist auch der beistehend abgebildete Apparat von Röllig zu diesen und manchen ähnlichen Versuchen empfehlenswerth. Vergl. Fig. 9 u. 10. a Woulf'sche Flasche mit groben Stücken

Fig. 9.



Marmor zu etwa $^1/_3$—$^1/_2$ gefüllt. b Kochkolben, durch den Korken c auf a befestigt und mit dieser durch die Röhre d communicirend. Durch die ebenfalls in den Korken befestigte, nach oben zu etwas umgebogene Röhre e ist bei c (vergl. Fig. 10) der Luft Austritt aus b gestattet. Die Röhre d ist mit der Absperrung f versehen; sie muss bis dicht auf den Boden von a reichen. Die Säure wird durch die für gewöhnlich verschlossene Trichterröhre l eingebracht. Der Verschluss derselben kann durch einen mit einer Kautschukröhre versehenen, etwas conisch verjüngten massiven Glasstab bewirkt werden. Durch den Quetschhahn g wird der Gasstrom regulirt [1]).

Fig. 10.



Ueber einige auf ähnlichen Principien beruhende Erkennungsmethoden des Arsens, die aber nur dort Bedeutung haben, wo man grössere Mengen von Material zur Verfügung hat, siehe weiter unten.

---

[1]) Vergl. auch Fresenius „Anleit. zur qual. Analyse". Aufl. 12, p. 180.

IV. Methode von Zwenger[1])

schliesst sich an die früher besprochene Abscheidungsmethode von Schneider und Fife an. Das dort erhaltene Destillat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das entstehende Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen, mit concentrirter Salpetersäure übergossen, die Mischung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit salpetersaurem Natron gemengt, das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Magnesiamixtur[2]) und Aetzammoniak arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Letzterer Niederschlag soll mit einem Gemische von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit und 3 Theilen Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet[3]), mit etwas trockner Kohle und kohlensaurem Natron[4]), ferner mit dem 10fachen Gewichte trockenen oxalsauren Natrons gemengt werden. Das ganze Gemisch soll in eine unten zugeschmolzene 3 Mm. Durchmesser haltende Glasröhre eingetragen werden, in die man vorher 20 Theile getrocknetes oxalsaures Natron gebracht hatte, und die man später nach Oben zu in eine enge Spitze auszieht. Nachdem die Röhrenwände hinreichend gereinigt worden, wird von unten anfangend allmählig bis zu der durch Kohle gefärbten arsenhaltigen Schicht erhitzt. Wenn man bis zu dieser vorgedrungen und sicher sein kann, dass die atmosphärische Luft durch Kohlenoxyd und Kohlensäure deplacirt worden, wird die obere Oeffnung der Röhre zugeschmolzen und nun die arsenführende Schicht selbst erhitzt. Arsen lagert sich oberhalb derselben als compacter schmaler Ring ab. Man begreift, dass diese Methode die Nachtheile zu beseitigen strebt, die der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen und der Fresenius-Babo'schen Methode anhaften, dass namentlich eine Verwechselung mit Antimon unmöglich wird. Jedenfalls hat aber diese Methode wiederum auf der andern Seite einen Nachtheil, welcher darin besteht, dass die arsensaure Ammoniak-Magnesia nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Zwenger giebt als Grenze der Wahrnehmbarkeit 0,02 Milligramm an. Selbstverständlich kann man so auch den auf anderem Wege erlangten Schwefelarsenniederschlag untersuchen.

V. Methode von Reinsch

kann namentlich als Präliminarversuch Beachtung beanspruchen. Sie zeigt nach übereinstimmenden Versuchen von Reinsch und Scherer (a. a. O.) sehr kleine Mengen an. (Selbst noch bei einer Verdünnung von 1 : 120000 und,

---

[1]) Erlenmeyer's Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, p. 38. Auch in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I., p. 394.

[2]) Lösung von Bittersalz oder Chlormagnesium mit soviel Chlorammonium versetzt, dass Ammoniak in der Mischung keinen Niederschlag hervorbringt.

[3]) Ueberschuss von Chlorammonium ist zu vermeiden, da der Niederschlag durch denselben leichter gelöst wird und deshalb Arsen verloren werden könnte; vergl. Wittstein in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 19.

[4]) Erstere um die arsenhaltige Schicht kenntlich zu machen, letzteres um mehr Körper zu geben und auch damit sich kohlensaures Ammoniak bilden könne.

wenn man aufkocht, sogar von 1:250000). Sie beruht darauf, dass in salzsaurer Lösung von arseniger Säure ein hineingebrachtes Kupferblech (nach Taylor Kupferdrath) sich schneller oder langsamer mit einer grauen Haut von einer Kupferlegirung des Arsens überzieht (nach Lippert [1]) aus 1 Atom Arsen und 5 Atomen Kupfer bestehend). Arsensäure giebt bei gewisser Concentration der Lösung zwar auch diese Reaction, als aber Werther eine Solution mit 0,2—0,36 % dieser Säure anwendete, blieb die Reaction aus oder trat doch erst nach langer Zeit und nach abwechselndem Erwärmen und Erkalten ein [2]). Auch Quecksilbersalze würden eine ähnliche Reaction geben und für die Ermittelung dieses Metalles kann allerdings eine Modification der Methode von grosser Wichtigkeit sein (vergl. Artikel Quecksilber). Dass schweflige Säure eine ähnliche Reaction geben kann, hat kürzlich Reinsch [3]) gezeigt; auch selenige Säure könnte zu Täuschungen Anlass bieten. Ersteres ist sehr wichtig, da Werther vorgeschlagen, wo Arsensäure vorhanden, diese zunächst durch schweflige Säure zu arseniger Säure zu reduciren. Man müsste, wenn man hievon Gebrauch machen wollte, sehr vorsichtig den Ueberschuss des Reductionsmittels fortschaffen. Ueber das Verhalten des Antimons unter gleichen Umständen haben sich Odling und Watson, namentlich auch Scherer [4]) ausgesprochen. Bei Benutzung der Methode ist es durchaus rathsam, für Abwesenheit der eben genannten, ähnlich reagirenden Stoffe zu sorgen.. Ist einmal die Abwesenheit der schwefligen Säure nicht ganz sicher constatirt, so können im Allgemeinen folgende von Reinsch gegebene Unterschiede des durch Arsen oder schweflige Säure entstandenen Niederschlages verwerthet werden. Der Arsenbeschlag haftet ziemlich fest auf dem Kupfer und färbt nicht ab, der durch schweflige Säure bewirkte Beschlag ist dunkler schwarz und lässt sich durch Reiben mit den Fingern entfernen. Ersterer löst sich beim Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit in Blättchen ab, letzterer nicht; ersterer Beschlag löst sich in einer kochendheissen Mischung von gleichen Raumtheilen Salzsäure (gewöhnliche Concentration) und Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, letzterer nicht; ersterer Beschlag verschwindet, wenn das Kupferblech in einem Glasröhrchen (nachdem es getrocknet) erhitzt wird, indem an den kälteren Theilen des Glasröhrchens ein weisser krystallinischer Ring von arseniger Säure abgeschieden wird (nach Lippert aber nur einen Theil des Arsens enthaltend), letzterer lässt sich unter diesen Umständen nicht verflüchtigen. Ueber den Quecksilberbezug, der unter solchen Umständen das Quecksilber im Metallzustande liefert, siehe später das Nähere. Antimon soll einen mehr bläulichen Ueberzug auf dem Kupfer geben, der beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat liefert.

---

[1]) Journal f. pract. Chem., B. 68, p. 168.

[2]) Journal f. pract. Chem, B. 82, p. 286.

[3]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I., p. 220. Ebendort befinden sich auch einige von Fresenius angestellte Controllversuche beschrieben.

[4]) Dingler's polyt. Journal, B. 145, p. 441.

Der Antimonbeschlag löst sich beim Erwärmen mit Wasser, das durch etwas Kalilauge alkalisch gemacht ist, und dem man durch übermangansaures Kali eine röthliche Farbe gegeben, zu antimonsaurem Kali. Man filtrirt die entfärbte Flüssigkeit vom Manganoxydhydratniederschlage ab und prüft nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff auf Antimon.

Zur Reinsch'schen Arsenprobe kann man jede nicht allzu saure Lösung der arsenigen Säure oder ihrer Salze verwenden, die organischen Substanzen werden besser vorher entfernt, sind aber nicht immer, namentlich wenn grössere Mengen von Arsen vorhanden sind, störend. Ursprünglich liess Reinsch überhaupt nur die zu untersuchenden Gemische mit verdünnter Salzsäure (1:6) ausziehen und den colirten Auszug mit Kupfer zusammenbringen [1]).

VI. Methode Osann's, Gaultier de Claubry's, Bloxam's [2]) und Anderer.

Dieselbe beabsichtigt das Arsen auf electrolytischem Wege abzuscheiden und zwar als Arsenwasserstoff. Ich gebe sie, wie sie zuletzt von Bloxam festgestellt worden. Sie ist möglicherweise die empfindlichste unter allen bekannten Methoden und ihre Resultate sind nur dann zu verwerthen, wenn man alle einzelnen Materialien, die vorher auf das Untersuchungsobject eingewirkt haben, in passender Weise zuvor mittelst derselben Methode auf ihre Reinheit von Arsen geprüft hat. In ein Uförmiges Rohr, geeignet, mindestens 30 Gramm (eine Unze) Flüssigkeit bequem aufzunehmen, wird verdünnte reine Schwefelsäure und die zu untersuchende Substanz gebracht. Der eine Schenkel des Rohres ist mit einem Korke verschlossen, in welchen (gehörig isolirt) ein als negativer Pol einer fünfzölligen Grove'schen Batterie dienendes Platinstück, ferner ein Trichterrohr und endlich ein Gasleitungsrohr eingesetzt wird. Letzteres ist bestimmt, das entstandene Arsenwasserstoffgas in einen Chlorcalciumapparat zu führen, von wo es in eine Röhre tritt, in welcher es, genau wie beim Marsh'schen Versuche, erhitzt und dadurch zersetzt werden kann. Der andere Schenkel des Urohres ist offen, in denselben reicht der positive Pol der Batterie. Organische Substanzen sollen die Entwicklung des Arsenwasserstoffs nicht hindern, das durch sie bedingte Schäumen durch etwas Alkohol verhindert werden. Für grössere Flüssigkeitsmengen empfiehlt Bloxam [3]) eine Glas-

---

[1]) Um sich zu überzeugen, dass das zu diesem Zweck anzuwendende Kupfer frei von Arsen sei, kann man eine Methode benutzen, die Odling für diesen Fall in Vorschlag gebracht und die in den Chemical News 1863 (No. 189), p. 27, im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 388, einzusehen ist.

[2]) Vergl. Resp. Verh. d. Würzburger phys. med. Ges. 1859. — Journal de Chim. et de Phys. 3. série. XVII. p. 125.— Chemic. Soc. Q. J. 13, p. 12 u. 338. — Pharm. Journal 2. Ser. II. p. 528 u. III. 607. — Jahresberichte für Chem. 1850 p. 602 u. 1860 p. 645; endlich Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. B. I. p. 483.

[3]) Jahresberichte f. Chem. 1860 p. 645.

glocke, durch deren Tubulus neben der Glasröhre zum Fortleiten des Gases ein Platindrath geht, der nach unten ein Platinblech trägt. Die Glocke wird unten mit Pergamentpapier bespannt, sie steht in einem Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure, in welchen auch ein Platinblech gebracht wird. Letzteres dient als positiver Pol der Grove'schen Batterie. Man könnte die betreffenden Vorrichtungen an dem auf p. 17, Fig. 2 abgebildeten Dialysator anbringen. Als Grenze der Empfindlichkeit werden 0,00076 Gramm, was eher zu hoch als zu niedrig gegriffen ist, angegeben. Grosse Mengen von Salzsäure, auch Quecksilberchlorid hindern; Arsensäure muss vorher zu arseniger Säure reducirt werden. Antimon giebt unter denselben Umständen theilweise Antimonwasserstoff. Sonstige Metalle bleiben in der Flüssigkeit in reducirtem Zustande und können später weiter geprüft werden.

Ich will endlich an dieser Stelle noch einmal auf die Abscheidung des Arsens durch Dialyse zurückkommen, weil gerade beim Arsen diese Methode nach eigenem und dem Urtheile mehrerer anderer Chemiker vortreffliche Dienste leistet. Graham [1]) ist es gelungen, aus Gemischen mit Albumin (flüssig und coagulirt) Leim, Gummi, Milch, Blut etc., ebenso aus thierischen Eingeweiden Arsen in verhältnissmässig grosser Quantität wieder abzuscheiden. Ebenso gelang es Buchner [2]) und mir [3]), die Abscheidung aus dem Mageninhalt und einer grossen Menge anderer Gemische vorzunehmen. Da aber unter den meisten Umständen wohl zugleich andere Stoffe, namentlich organische, mit in die äussere Flüssigkeit übergehen, so wird es doch gerathen sein, diese vor der weiteren Untersuchung auf Arsen zu zerstören. Hierzu und zu den weiter nöthigen Proben gewähren die voraufgehenden Abschnitte genügende Anleitung.

§. 43. Der Verlauf der bisher unter I.—IV. und VI. besprochenen Versuche liefert uns das Arsen im regulinischen Zustande, ohne aber stets die Möglichkeit auszuschliessen, dass auch ein durch andere Stoffe (Antimon, theilweise auch Quecksilber etc.) entstandener Anflug vorliegen könne. Es bedarf daher zunächst einzelner Reactionen, die dazu dienen können, die Identität des erhaltenen Anfluges mit Arsen darzuthun. Ich will hierbei vorzüglich den Fall ins Auge fassen, dass zur Erzeugung des Anfluges die Methoden I. oder VI. benutzt worden sind, und dass mehrere Spiegel dargestellt worden. Es wird sich übrigens nicht vermeiden lassen, schon hier die Unterschiede zwischen Arsen und Antimon hervorzuheben.

Diese sogenannten Arsenspiegel sollen nun folgendes Verhalten zeigen:

1) Sie sollen eine graue, in dünnen Schichten braunmetallglänzende zusammenhängende Schicht bilden (nicht sammtschwarz sein, wie Antimon und unter der Loupe nicht als aus einzelnen Kügelchen zusammengesetzt

[1]) Anal. d. Chem. u. Pharm., B. 121, p. 63.
[2]) Neues Repertor. d. Pharm., B. XII., p. 62.
[3]) a. a. O.

erscheinen, wie meistens beim Quecksilber). An den Rändern sollen sie nicht geschmolzen erscheinen (wie beim Antimon). Der Arsenbeschlag entsteht endlich nur hinter der erhitzten Stelle der Röhre, während der Antimonbeschlag (da sich Antimonwasserstoff leichter zersetzt) meistens sowohl vor als hinter der erhitzten Stelle anlagert. Man sieht oft sehr deutlich zwei verschiedene Regionen des Arsenspiegels, eine mehr braune, eine zweite mehr metallglänzende; dieselben entsprechen zwei, verschieden leicht flüchtigen Modificationen des Arsens.

2) Sie sollen in einem Strome von Wasserstoff oder anderen indifferenten Gasen erhitzt, sich leicht von einer Stelle zur andern verflüchtigen lassen; bei Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt aber zu arseniger Säure oxydirt werden, die sich an den kältern Theilen der Röhre als farbloser krystallinischer Anflug ablagert und leicht unter der Loupe durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen und an der Octaëderform der einzelnen Krystallchen erkannt werden kann [1]).

Man kann zu diesen Versuchen ein und denselben Spiegel benutzen und zwar einen solchen, welcher an der inneren Fläche einer Glasröhre erzielt worden ist. Antimon wird im Wasserstoffstrome viel schwerer verflüchtigt. Bevor dies geschieht, ändert es sich zu kleinen unter der Loupe erkennbaren glänzenden Kügelchen um; bei Luftzutritt erhitzt, wird es zu amorphem Antimonoxyd umgewandelt. Quecksilberanflug wird beim Erhitzen an atmosphärischer Luft nicht oxydirt. Eine Spur des Arsenspiegels verflüchtigt, verbreitet den charakteristischen Knoblauchgeruch, Antimon (und Quecksilber) zeigen keinen besonderen Geruch beim Verflüchtigen.

3) Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron [2]) betupft, verschwindet der Arsenflecken fast momentan, die Flecken von Antimon lösen sich allenfalls von der Platte mechanisch ab, das Antimon wird aber nicht aufgelöst. Ist Arsen und Antimon zugleich vorhanden, so wird ersteres, da es flüchtiger, sich am Rande des Spiegels, das Antimon in der Mitte befinden, ersteres sich lösen, letzteres bleiben [3]). (Das heisst falls man für diesen Versuch einen auf einer Porzellanplatte hervorgerufenen Arsenspiegel benutzt.)

---

[1]) Abbildung derselben vide Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz 1865. Tafel I. Helwig will noch Mengen von 60000 Gran so erkannt haben. In Canadabalsam zerfliessen die Krystalle nicht. Ueber das Verfahren selbst sind auch ältere Mittheilungen von Guy (Principles of forensic medicine) und Taylor (On Poisons) vorhanden.

[2]) Diese vortreffliche Probe, die zuerst Bischoff bekannt machte, verlangt, dass die Lösung kein freies Chlor enthalte. Ich stelle mir diese Lösung aus Chlorkalk dar, den ich in Wasser löse und so lange mit kohlensaurem Natron versetze, als ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hält sich in kleinen ganz damit gefüllten Flaschen (mit Glasstöpsel) lange Zeit brauchbar.

[3]) Wackenroder Arch. f. Pharm., B. 70, p. 16.

4) Wird ein Arsenflecken mit wenig Schwefelammoniumlösung betupft, die Stelle vorsichtig[1]) erhitzt, bis die Flüssigkeit eingetrocknet ist, so giebt derselbe einen gelben Rückstand von Schwefelarsen; Antimon giebt einen orange Rückstand von Schwefelantimon (Rose). Das hier entstehende Schwefelarsen ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration unlöslich, während das Schwefelantimon von derselben gelöst wird. Leitet man durch eine Röhre, in der sich Arsen oder Antimon befindet, langsam einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff, indem man zugleich kurz hinter der Stelle, wo sich der Flecken befindet, gelinde erwärmt, so wird ebenfalls das Arsen zu gelbem, das Antimon zu orange oder schwarzbraunem Sulfuret (Fresenius, Pettenkofer). Führt man später über die Sulfurete trocknes Chlorwasserstoffsäuregas[2]), so verflüchtigt sich Antimon als Chlorantimon, ohne dass man die Stelle weiter zu erwärmen braucht, Schwefelarsen bleibt unverändert.

5) Arsen und Antimon lösen sich, mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. übergossen, beide. Wird die Lösung in der Kälte bereitet, so geht das etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure in Lösung, und diese letztere giebt mit einer Solution von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak[3]) einen schön gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden. Man kann die neutrale Reaction auch durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erreichen und bedarf dann auch nur einer Lösung von salpersaurem Silberoxyd (vergl. §. 44, p. 69). Antimon wird unter gleichen Umständen nicht gefällt. Würden dagegen die Lösungen in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff versetzt, so müsste eventuell gelbes Schwefelarsen oder orange Schwefelantimon entstehen. Auch zu diesen Versuchen benutzt man am Besten Spiegel, die sich auf einer Porzellanplatte befinden. Man muss sich übrigens hüten, nicht zuviel Salpetersäure anzuwenden. Will man einen Ueberschuss derselben durch Erhitzen verflüchtigen, so geht ein Theil der arsenigen Säure in Arsensäure über, welche letztere mit Silbersolution einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd) liefert.

6) Löst man einen nicht zu schwachen Arsenspiegel unter Zusatz eines Körnchens chlorsauren Kalis in kochender Salzsäure, so darf die erkaltete Lösung auf Zusatz von etwas Weinsäure, Salmiak und Aetzammoniak selbst nach mehreren Stunden keine Trübung zeigen. Dagegen muss die, wenn nöthig, nach Ablauf dieser Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia liefern, der, nach der Methode Zwenger's untersucht, wieder einen Arsenspiegel giebt. Antimon würde unter diesen Verhält-

[1]) Weil Schwefelarsen bei höherer Temperatur flüchtig ist.

[2]) Fresenius Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 43, p. 361. — Das nothwendige Salzsäuregas erhält man durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure (etwa 10 Theile) mit Kochsalz (etwa 1 Theil).

[3]) Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird solange mit Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst worden ist.

nissen nicht gefällt, könnte aber, wenn gleichzeitig anwesend, aus dem Filtrate des Arsenniederschlages nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als orange Schwefelantimon präcipitirt werden.

7) Ozon oxydirt den Arsenflecken leicht zu Lackmus röthender Arsensäure, Antimon verschwindet sehr langsam, sein Oxydationsproduct röthet Lackmus nicht. Man bringt, wenn man diesen von Schönbein empfohlenen Versuch anstellen will, am Besten einen auf einer Porzellanplatte befindlichen Spiegel unter eine kleine Glocke, unter der sich zugleich ein Stück feuchten Phosphors befindet. Durch Schwefelwasserstoff werden die Oxydationsproducte des Arsens gelb, die des Antimons roth gefärbt.

8) Joddämpfe färben nach Lassaigne den Arsenflecken blassgelb, später bräunlich, beim Aussetzen an die Luft und schwachem Erwärmen wird die Stelle farblos. Schwefelwasserstoffwasser auf dieselbe gebracht, giebt gelbes, in Ammoniak lösliches Schwefelarsen. Antimon wird unter Einfluss der Joddämpfe carmeliterbraun, an der Luft orange; mit Schwefelwasserstoff entsteht an der Stelle orange Schwefelantimon, welches von Ammoniak nicht aufgenommen wird.

9) Bromdampf wirkt ähnlich dem des Jodes. Der Arsenflecken wird anfangs gelb, der Antimonflecken orange; an der Luft beide farblos. Schwefelwasserstoff wirkt wie auf die Jodide. Sowohl um Jod als um Brom reagiren zu lassen, bringt man den auf Porzellan befindlichen Flecken unter eine kleine Glasglocke (umgestürztes Becherglas etc.), unter der sich zugleich in einem offenen Gefässe das Reagens befindet.

Ueber die Wirkungen des jodsauren Kalis, des chlorsauren Kalis und Nitroprussidnatriums, die minder wichtig sind, sind Slater's Mittheilungen [1]) einzusehen.

Hat man nicht Material genug, um alle hier angegebenen Proben anzustellen, so sind namentlich die in 3, 5 und 6 beschriebenen als besonders wichtig auszuführen.

§. 44. Wenn in einem gerichtlichen Falle durch die angezeigten Untersuchungen die Anwesenheit von Arsen nachgewiesen worden, so handelt es sich zunächst darum, darzuthun, in welcher Form das Arsen in das Untersuchungsobject gelangte. Hier ist nun zunächst die Frage zu erörtern, ob das Gift in löslicher und unlöslicher Verbindung vorhanden und hier werden namentlich die unter den Vorproben angeführten Schlemmversuche Aufschluss gewähren können. Ist das Gift in unlöslicher Form zugegen, dann wird es oft sehr leicht sein, dasselbe abzuscheiden und zu erkennen. Ist es aber im gelösten Zustande anwesend, so wird man wohl in den meisten Fällen darauf verzichten müssen, weitere Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wollen im Folgenden einige der häufiger vorkommenden Arsenverbindungen und ihre wichtigeren Eigenschaften vorführen und werden hiebei Gelegenheit haben, noch einzelner Reactionen, die für die

[1]) Chem. Gazette 1851, p. 57.

Erkennung der einen oder anderen derselben oder des Arsens überhaupt nothwendig sind, zu gedenken.

Metallisches Arsen (Scherbenkobalt, auch wohl schlechtweg Kobalt, Fliegenstein, Arsenicum oder Cobaltum) kommt häufig in schalig krystallinischen Massen oder in gröberen Metallflittern (spitze Rhomboëder) in den Handel und wird vom Volke gekauft, um zur Herstellung von Fliegengift zu dienen [1]).

Das Arsen ist sehr spröde, bei dunkler Rothgluth wird es, ohne vorher zu schmelzen, zu farblosem, stark nach Knoblauch riechendem Dampf verflüchtigt, wobei man leicht die vorher unter 2 für den Arsenspiegel beschriebenen Erscheinungen beobachten kann.

Es wird an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, an derselben erhitzt, zu krystallinischer arseniger Säure oxydirt. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer schwärzlichen Haut (Suboxyd), angefeuchtet der Luft exponirt, verwandelt es sich theilweise in arsenige Säure (bei Gegenwart von Ozon zu Arsensäure). Die chemischen Eigenthümlichkeiten sind, soweit sie hier von Wichtigkeit, bereits bei Gelegenheit der Arsenflecken besprochen, und will ich hier namentlich auf die im §. 43 unter 5, 7 und 8 vorgeführten Reactionen verweisen. Ausserdem mögen noch folgende Verhältnisse beachtet werden.

Es ist nur bei Luftzutritt (partiell) in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löslich, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure (von etwa 1,3 sp. Gew.) oxydiren zu Arsensäure, ebenso Salzsäure und chlorsaures Kali (§. 22, Meth. I.).

Fette Oele sollen etwas Arsen lösen.

Mit salpeter- oder chlorsaurem Kali erhitzt giebt es arsensaures Kali (§. 22, Vergl. Meth. XI.).

Schmelzende Alkalihydrate lösen Arsen, indem arsenigsaures Salz und Arsenmetall entsteht (Arsenleber). Das Arsenmetall (Arsenkalium, Arsennatrium) zerfällt mit Wasser zu Alkalihydrat, festem [2]) und gasförmigem Arsenwasserstoff (von sehr widerlichem Knoblauchgeruch) und Arsen.

Aetzammoniakflüssigkeit löst das Arsen nicht.

Arsenige Säure (weisser Arsenik, Arsenicum album, Acidum arsenicosum) findet sich im Handel theilweise in Stücken, bei denen man beim Zerschlagen oft von der Aussenfläche nach dem Innern zu alle drei Modificationen der Verbindung, die krystallinische, porzellanartige und glasige Modification antrifft. Ausserdem wird es nicht selten in Pulverform in den Handel gebracht, in der die Säure theilweise in krystallinischer Modification vorliegt. (Octaëder und Combinationen desselben mit dem Würfel, auch Tetraëder.)

Die Säure krystallisirt meistens regulair in Octaëdern von starkem Demantglanz, seltener zweigliedrig. Sie verdampft bei erhöhter Temperatur, nachdem sie vorher geschmolzen; ihr Dampf ist farblos und geruchlos (letzteres, wenn nicht zugleich reducirende Agentien vorhanden sind). In Wasser ist sie schwer und langsam löslich [3]) (zu sauer reagirender Flüssigkeit); Alkohol nimmt wenig auf. Fett beeinträchtigt die Löslichkeit bedeutend. Diese Umstände und das hohe

[1]) Gröblich gestossener Fliegenstein mit lauwarmem Wasser in einer Flasche, die nur zur Hälfte mit dieser Flüssigkeit gefüllt ist, geschüttelt; die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Zucker und wenig Branntwein versetzt.

[2]) Da fester Arsenwasserstoff ein sehr indifferenter Körper ist, der namentlich im Apparate von Marsh leicht einen Theil des Arsens der Beobachtung entzieht, so ist in jedem Falle wünschenswerth, seine Gegenwart zu vermeiden, oder wenigstens das Entstehen desselben auf ein Minimum einzuschränken.

[3]) In Betreff der Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Modificationen verweise ich auf Bussy's Abhandlung in Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 64, p. 286. Glasige Säure soll bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 25 Theilen, porzellanartige, sowie krystallinische in etwa 80 Theilen Wasser löslich sein.

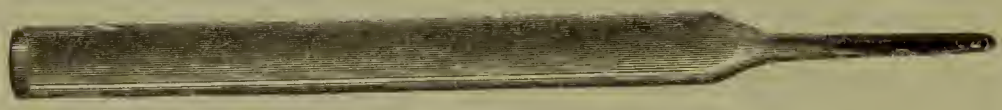
sp. Gewicht veranlassen es, dass man bei Vergiftungen mit dieser Säure sehr oft aus den zu untersuchenden Substanzen noch das Gift in fester Form abscheiden kann. (Schlemm- und Vorversuche). Ist letzteres der Fall, so wird man bei Beobachtung mit der Loupe oder unter dem Mikroskope an der Krystallform und dem starken Lichtbrechungsvermögen die Identität nachweisen. Leichter löslich ist die arsenige Säure in verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure), auch in Weinsäure, und mit Weinstein giebt sie eine leichtlösliche Doppelverbindung.

Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Brom, Jod verwandeln mehr oder minder leicht in Arsensäure, die Lösung der letzteren giebt mit Magnesiamixtur einen krystallisirten Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia.

Wasserstoff (Verhalten im Marsh'schen Apparate, bei der Untersuchung Bloxam's etc. schon früher besprochen), Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und andere reducirende Stoffe entziehen der arsenigen Säure bei erhöhter Temperatur Sauerstoff und wandeln sie zu Arsen oder Arsenwasserstoff um. Auch einige Metalle (z. B. Zink, Magnesium) üben diese Wirkung aus.

Will man schnell ein vorliegendes Körnchen, welches man für arsenige Säure hält, untersuchen, so bringt man dasselbe in ein kleines, unten in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, legt darüber einige Glassplitter (Glasperlen), dann (vorher ausgeglühte) Kohlensplitter, erhitzt zuerst das Glasrohr an der Stelle, wo die Kohle liegt, entfernt von den Wandungen die etwa noch vorhandene Feuchtigkeit und bringt die Stelle, wo die Arsenprobe befindlich, ebenfalls in die Flamme, indem man aber zugleich dafür sorgt, dass die Kohlensplitter erhitzt werden. Die dampfförmig entweichende arsenige Säure hat die erhitzte Kohlensschicht zu passiren, wird hier zu Arsen reducirt, welches letztere sich an den kälteren Theilen des Apparates als Metallspiegel anlegt. Letzterer Versuch lässt sich auch so modificiren, dass man die zu untersuchende Substanz vorher mit einem trocknen Gemische aus gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und Cyankalium (etwa sechsfaches Gewicht) mengt und die Mischung in ein Röhrchen bringt, dann, nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die Feuchtigkeit verjagt hat, das Gemenge schliesslich bis zum Rothglühen erhitzt. Zu letzterem Versuche bedient man sich ebenfalls nur eines, auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens, welches Fig. 11

Fig. 11.



in natürlicher Grösse zeigt. Uebrigens lässt sich zu diesem Zwecke auch das in Fig. 12 abgebildete Reductionsröhrchen benutzen.

Fig. 12.

Die mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure geben, mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen citronengelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsen, der alles vorhandene Arsen enthält. 0,000031 Gramm ($^1/_{2000}$ Gran) arsenige Säure wird nach Scherer nach 24stündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit noch gefällt[1]). Taylor giebt als äusserste Grenze $^1/_{4000}$ Gran in der 40,000fachen Verdünnung an[2]). Hat man Material genug, so

[1]) Fresenius i. d. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3. p. 200.
[2]) cfr. „On poisons" p. 352.

stellt man einen Theil des Schwefelarsens als Corpus delicti vor. Dieser Niederschlag ist löslich in Lösungen von Schwefelalkalien, Schwefelammonium, frisch gefällt auch in warmer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali (Antimonsulfür und Zinnsulfid nicht), ferner in Aetzammoniakflüssigkeit und Alkalilaugen, sowie in den wässerigen Lösungen der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Ammoniaks. Aus den Lösungen in Schwefelalkalien, Schwefelammonium, Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. scheidet sich beim Neutralisiren mit einer Säure wieder gelbes Schwefelarsen ab. Schwefelarsen, in Kalilauge gelöst und mit Kupferoxyd gekocht, giebt eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die, nachdem man das Schwefelkupfer und überschüssige Kupferoxyd abfiltrirt hat, zu weiteren Versuchen benutzt werden kann. Eine Lösung des Schwefelarsens in Aetzammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen Niederschlag von Schwefelsilber. Alles Arsen wird zu arsenigsaurem Silberoxyd, welches nach dem Filtriren und genauem Neutralisiren des freien Ammoniaks mit Salpetersäure als gelber Niederschlag fällt. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst das Schwefelarsen nicht (Schwefelantimon und Schwefelzinn sind in der Wärme löslich).

Die neutrale Lösung eines arsenigsauren Salzes giebt mit (neutraler) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den, schon mehrmals erwähnten, schön gelben Niederschlag, der sowohl in Aetzammoniak als in Salpetersäure löslich ist. Die Ammoniaklösung desselben lässt beim Kochen oder längerem Stehen Silber fallen. Scherer sah diese Reaction noch eintreten bei Lösungen, die in 20 CC. 0,0001 Gramm ($^1/_{620}$ Gran) arsenige Säure enthielten (a. a. O.). Taylor will $^1/_{8000}$ Gran, in einem Tropfen Wasser gelöst, so noch erkannt haben.

Eine neutrale Lösung des arsenigsauren Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, giebt gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (noch $^1/_2$—3 Gran bei 8640facher Verdünnung — Taylor), der in Säuren, Ammoniak und Kali löslich. Nickeloxydulsalze geben ebenfalls einen grünen, Kobaltoxydulsalze einen pfirsichblüthrothen Niederschlag. Eine Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Kali reducirt beim Kochen Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul. Verhalten der arsenigen Säure gegen metallisches Kupfer siehe bei der Methode von Reinsch.

Schwefelsaure Magnesia fällt weiss, Kalkwasser bringt in den Lösungen der arsenigen Säure, die nicht weniger als $^1/_{4000}$ derselben enthalten, einen weissen Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in überschüssiger arseniger Säure löslich.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch arsenige Säure entfärbt; eine Lösung von Chromsäure wird zu grüner Chromoxydlösung reducirt. Durch Jod blau gefärbter Stärkekleister wird durch arsenigsaures Natron entfärbt.

Trockne arsenige Säure oder ihre Salze, mit essigsaurem Kali oder Natron gemengt und dann das Gemenge in einem Glasröhrchen erhitzt, geben den höchst charakteristischen Kakodylgeruch.

Von den Salzen der arsenigen Säure sind die der Alkalien, des Ammoniaks in Wasser löslich, diejenigen der Erdalkalien und schweren Metalle meistens schwer löslich, aber in verdünnten Säuren, theilweise auch in Ammoniak löslich. Im Vorhergehenden sind genügende Andeutungen vorhanden, nach denen auch in diesen Salzen das Arsen dargethan werden kann.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass alle arsenigsauren Salze vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt Knoblauchgeruch entwickeln.

Soll eine grüne Tapete untersucht werden, ob sie ihre Farbe dem Schweinfurtergrün verdankt, so kann man eine kleine Portion der Farbe abschaben, in verdünnter Schwefelsäure lösen und die Lösung direct in den Marsh'schen Apparat bringen.

Oder man könnte eine der grünen Stellen mit Salzsäure betupfen, ein blankes Kupferblech mehrmals in der Flüssigkeit umkehren und beobachten, ob sich auf dem Kupferbleche der stahlgraue Ueberzug von Arsenkupfer zeigt.

Pappenheim empfiehlt auch, eine der grünen Stellen mit Salpetersäure und einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu betupfen, nach 3—5 Minuten den Tropfen mit Fliesspapier aufzunehmen und das Papier dem Einflusse von Ammoniakdämpfen auszusetzen. Falls Schweinfurtergrün vorhanden, müsste der Flecken anfangs gelb, dann blau werden und es müsste letztere Färbung beim Liegen an gewöhnlicher Luft allmählig wieder der ersten gelben Platz machen. Es muss durchaus die gelbe sowohl als die blaue Färbung beobachtet werden, da nur, wenn sie beide deutlich gesehen worden, mit Bestimmtheit auf das vermuthete Gift geschlossen werden kann.

Will man auch durch das physiologische Experiment die arsenige Säure constatiren, so können dabei die Versuche Sklarek's als Anleitung dienen [1]).

Hat man einmal bei einer Untersuchung arsenige Säure oder Arsenmetall etc. in Substanz abscheiden können, so muss auch von diesen eine Probe als Corpus delicti vorgelegt werden.

Arsensäure (Acidum arsenicicum, Arsenikäsäure) und ihre Salze [2]) theilen mit der arsenigen Säure die Eigenschaft, leicht zu Metall reducirt zu werden. Will man von diesem Umstande Gebrauch machen, so ist die Probe im Marsh'schen Apparate, die Berzelius-Duflos-Hirsch'sche, die Fresenius-Babo'sche, die Zwenger'sche Methode und die bei der arsenigen Säure beschriebene Reductionsmethode mit Soda und Cyankalium brauchbar. Bloxam's Methode liefert nicht immer ganz genaue Resultate [3]). Arsensäure selbst ist eine starke Säure, die, schnell erhitzt, Glühhitze erträgt, langsam erhitzt zu arseniger Säure reducirt werden soll (E. Kopp); sie ist an der Luft zerfliesslich, in Wasser langsam aber reichlich löslich. Ihre Lösung schmeckt und reagirt sauer; in derselben wird sie von schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt. Alkohol löst wenig, ebenso Fette.

Schwefelwasserstoff trübt auch die angesäuerte Lösung erst allmählig, schneller beim Erwärmen (60°—70°), fällt aber, wenn die Flüssigkeit mit demselben gesättigt worden, später vollständig. Der hier entstehende Niederschlag ist hellgelb, er enthält freien Schwefel und dreifach Schwefelarsen [4]).

Ueber die wesentlichen Punkte, die hier zu bemerken wären, ist schon früher ausführlich berichtet, ebenso über die Vorsichtsmassregeln, die einzuhalten sind, wenn man vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs die Arsensäure mittelst schwefliger Säure zu reduciren beabsichtigt. Das Löslichkeits-Verhalten des in Lösungen der Arsensäure entstehenden Schwefelniederschlages gleicht im Allgemeinen demjenigen des dreifach Schwefelarsens. Die vorher beschriebene Silberreaction tritt, wenn der Versuch wie bei arseniger Säure angestellt wird, nicht ganz so ein als bei dieser, da sich anstatt des arsenigsauren Silberoxydes hier (wenigstens zum Theil) rothbraunes arsensaures Silberoxyd bildet.

Eine Lösung von neutralem Arsensäuresalz giebt, direct mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, ebenfalls den rothbraunen Niederschlag. Letzterer ist in Ammoniakflüssigkeit ebenso, in Salpetersäure etwas weniger leicht löslich als das arsenigsaure Silberoxyd.

Aus den Lösungen von Arsensäure fällen ferner schwefelsaures Kupferoxyd blaues arsensaures Kupferoxyd, Eisenchlorid weisses oder gelbweisses arsensaures Eisenoxyd, Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia, über welche letztere ebenfalls bereits früher berichtet worden

---

[1]) Vergl. Arch. für Anatomie u. Physiol. 1866 p. 481.

[2]) Ueber sanitätspolizeiliche Massregeln der preussischen Regierung, um Nachtheilen des Publicums und der Arbeiter solcher Fabriken vorzubeugen, in denen Arsensäure zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt wird, siehe Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 35, p. 363.

[3]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I., p. 483 u. a. a. O.

[4]) Vergl. hierüber H. Rose's Mittheilung in Poggendorff's Annal. d. Phys., B. 107, p. 186, sowie Fuchs in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. I., p. 189. Die Beobachtung ist übrigens bereits früher von Waekenroder und auch von Ludwig (Arch. f. Pharm., B. 97, p. 32) gemacht worden.

und über deren Eigenschaften auch noch weiter unten die Rede sein wird. Kalkwasser, Chlorcalcium, auch salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum fällen weisse Niederschläge, die in Säure löslich sind.

Von den arsensauren Salzen sind namentlich die der Alkalien und des Ammoniaks löslich. Sie sind den entsprechenden Phosphorsäuresalzen isomorph, unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie auf Kohle vor dem Löthrohre Knoblauchgeruch geben. Der Gehalt der Smalte an Arsensäure ist nicht im Stande, letztere Substanz als Gift erscheinen zu lassen, da die Verbindung, in der die Säure dort vorhanden, sowohl in Wasser wie in Säuren ganz unlöslich ist.

Arsenbisulfid (Realgar, rother Arsenik) ist roth oder rothbraun von Farbe und giebt ein rothes Pulver, welches früher in der Malerei angewendet wurde. Es hat ein spec. Gew. = 3,54, ist amorph oder krystallinisch (schiefe rhombische Prismen). In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkalilaugen. Letztere Lösung wird mit Nitroprussidnatrium violettblau. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Salzsäure und chlorsaures Kali oxydiren es zu Arsensäure. Mit Salpeter geschmolzen giebt es arsensaures Kali. Mit einem Gemische von Cyankalium und Soda erhitzt, wird es wie arsenige Säure reducirt, indem ein Arsenspiegel entsteht, zugleich aber immer ein Theil des Arsens sich der Beobachtung entzieht.

Arsentrisulfid (gelbes Schwefelarsen, Auripigment, Rauschgelb) ist dieselbe Verbindung, als die, durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der arsenigsauren Salze gefällte. Sie ist goldgelb bis citronengelb, krystallinisch (schiefe rhombische Prismen), schmilzt erhitzt zu rubinrother Flüssigkeit und ist flüchtig. Gegen lösende, oxydirende und reducirende Substanzen verhält sie sich wie die vorige Verbindung. Ueber die sonstigen Eigenschaften und die Erkennung dieser Substanz ist bereits in dem Voraufgegangenen alles Nothwendige gesagt. Will man sie als Arsenverbindung constatiren, so ist auch hier die Probe mit Cyankalium und Soda zu empfehlen. Sowohl das in den Arsenhütten künstlich dargestellte Realgar, wie das in ihnen fabricirte Rauschgelb, enthalten stets arsenige Säure.

§. 45. Die quantitative Bestimmung des Arsens wird für die hier vorliegenden Umstände entweder nach der Methode von Levol, oder mittelst Fällung als Arsensulfür bewerkstelligt. Erstere, welche das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia giebt, ist überall dort anwendbar, wo man vorher das Arsen in Arsensäure übergeführt hat, z. B. durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Ammoniak, bis sie alkalisch geworden und fügt dann, nachdem man sich überzeugt, dass Ammoniak an und für sich keinen Niederschlag hervorbringt, Magnesiamixtur zu. Da die, für gewöhnlich bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Körpertheilen vorhandene Phosphorsäure, ebenso Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., auch mit in den Niederschlag übergehen würden, so ist es nothwendig, bei solchen Untersuchungen zuerst Arsen von den genannten Stoffen zu trennen. Letzteres gelingt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung; die dabei nothwendigen Cautelen sind schon im Voraufgehenden angedeutet. Der hier erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit den oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln ausgewaschen, dann wieder mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder mittelst concentrirtester Salpetersäure, oder endlich durch Behandeln mit Chlor, nachdem in Kalilauge gelöst worden, zu Arsensäure oxydirt. Die Fällung der letzteren zu

arsensaurer Ammoniak-Magnesia kann bei Gegenwart von salpetersauren und chlorsauren Salzen geschehen; es ist also ein vorhergehendes Eindampfen mit Schwefelsäure hier überflüssig. Sicher muss man aber sein, dass keine arsenige Säure mehr vorhanden, da diese durch neutrale Magnesialösungen ebenfalls präcipitirt wird. Der Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia ist nach 12stündigem Stehen auf einem, vorher bei 110° ausgetrockneten und dann tarirten Filter abzufiltriren und mit einem Gemisch von 3 Theilen Wasser und 1 Theil officineller Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, keinen Niederschlag mehr giebt. Da die arsensaure Ammoniak-Magnesia etwas löslich, so ist ein unnöthig langes Auswaschen zu vermeiden und das ursprüngliche Volum der Flüssigkeit möglichst gering einzurichten. (Vergl. auch §. 42. IV.) Der Niederschlag ist auf dem Filter bei 110° zu trocknen und dann zu wägen. Er ist zusammengesetzt = $As O^5$, 2 Mg O + NH^4 O + H O und enthält 60,53 % Arsensäure = 39,477 Arsen [1]). Noch besser ist es, den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen und im Porzellantiegel schwacher Rothgluth auszusetzen, wobei $As O^5$, 2 Mg O zurückbleibt, welche 48,387 % Arsen enthält. Um den Verlust auszugleichen, welcher wegen der Löslichkeit des Niederschlages in der Flüssigkeit, aus der er gefällt worden, unvermeidlich ist, empfiehlt Fresenius [2]) für je 16 CC. Filtrat (nicht Waschwasser, da dies nicht als eine gesättigte Lösung angesehen werden kann) 1 Milligramm arsensaure Ammoniak-Magnesia der durch Wägung gefundenen hinzuzurechnen.

Die zweite der oben genannten Bestimmungsmethoden verlangt Abwesenheit derjenigen Metalle, welche, wie das Arsen, aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, sowie Abwesenheit solcher leicht reducirbarer Stoffe, die (wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Eisenoxyd etc.) Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegen. Letztere Stoffe liessen sich, so weit sie flüchtig, durch Erhitzen mit Schwefelsäure entfernen, theilweise auch mittelst schwefliger Säure reduciren und damit unschädlich machen; erstere kann man absondern, indem man zunächst mit Schwefelwasserstoff fällt, dann das Schwefelarsen durch Ammoniak auszieht. Direct brauchbar ist die Methode, wenn man Arsen als arsenige Säure oder deren Salze in Lösung hat.

Durch die mit Salzsäure versetzte Lösung wird ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet, bis diese damit gesättigt ist, dann durch die Flüssigkeit so lange gewaschene Kohlensäure getrieben, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wiederum abgegeben worden. Der Niederschlag wird sogleich auf einem vorher getrockneten und tarirten Filter

[1]) Vergl. ferner über diesen Gegenstand H. Rose's Mittheilungen in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1., p. 418 und Wittstein ebend., Jahrg. 2., p. 19.

[2]) Anleitung zur quantitat. Analyse. Fünfte Aufl. — Braunschweig — Vieweg — 1863, p. 307. — Ausserdem wäre über diesen Gegenstand noch einzusehen Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. 3., p. 206.

abfiltrirt, mit etwas Schwefelwasserstoff haltendem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Mechanisch beigemengter Schwefel lässt sich durch Schwefelkohlenstoff aus dem Niederschlage ausziehen, nachdem man vorher das Wasser durch Auswaschen mit absolutem Alkohol deplacirt hat. 100 Theile des getrockneten Niederschlages enthalten 60,98 Theile Arsen.

Antimon.

§. 46. Wenn das Antimon und seine Verbindungen auch wohl allerdings in seltenen Fällen in der Absicht, eine Vergiftung hervorzurufen, angewendet werden, so sind die Antimonialia doch schon wegen ihrer häufigen Benutzung als Arzneimittel beachtenswerth. Durch unvorsichtigen Gebrauch derartiger Medicamente sind öfter zufällige Vergiftungen herbeigeführt. Von ganz besonderem Interesse sind endlich noch ein Theil der Antimonialia wegen ihrer Benutzung als Brechmittel gerade bei vermutheter Vergiftung. Da, wie schon aus dem Vorhergehenden theilweise ersichtlich wird, die Reactionen des Antimons mit denen des Arsen vielfach übereinstimmen, so ist auch von diesem Gesichtspunkte aus das Antimon für den Gerichtschemiker von grosser Bedeutung. Wir haben uns ausser mit den Erkennungsmerkmalen des Antimons auch in diesem Abschnitte noch mehrfach mit der Besprechung von Methoden zu beschäftigen, mittelst derer das Arsen von Antimon getrennt und beide neben einander sicher constatirt werden können. Ich sehe überhaupt diesen und den vorigen Abschnitt als zusammengehörig an und habe sie so eingerichtet, dass einer den andern ergänzt.

§. 47. Unter den Antimonpräparaten, die für unsere Aufgaben besonders beachtenswerth sind, ist vorzugsweise der Brechweinstein (Tartarus stibiatus; T. emeticus, Stibio-kali tartaricum) und die aus ihm angefertigten pharm. Präparate (Vinum stibiatum, Unguentum und Emplastrum stibiatum etc.) zu nennen, ausserdem sind beachtenswerth das fünffach Schwefelantimon (Sulfur auratum Antimonii), die Calcaria sulfurato-stibiata, das schwarze[1]) und rothe dreifach Schwefelantimon (letzteres namentlich in seinen Gemengen mit Antimonoxyd — Kermes minerale, Crocus metallorum, Vitrum und Hepar Antimonii etc.), die Antimonseife (Sapo stibiatus), dann Antimonoxyd und die dieses haltenden Gemenge, die besonders früher unter dem Namen des Antimonium diaphoreticum ablutum und non ablutum, der Cinis Antimonii etc. angewendet wurden, endlich das Antimonchlorid,

[1]) Von diesem Körper kommt im Handel häufig eine durch Ausschmelzen schwefelantimonhaltiger Gesteine gewonnene Sorte vor, welche grössere oder geringere Mengen von Schwefelarsen enthält. Ueberhaupt wird bei vielen Antimonpräparaten ein Gehalt an Arsen angetroffen.

dessen Lösung in Salzsäure (Liquor Stibii chlorati) noch diesen Augenblick hie und da vom Volke, besonders in der Thierarznei und auch zu technischen Zwecken (Eisenbeitze), gebraucht wird. Als normaler Körperbestandtheil ist Antimon bisher nicht erkannt worden.

§. 48. Unter den Wirkungen der Antimonpräparate, soweit sie überhaupt sicher im Körper resorbirt werden, steht die ekel- und brecherregende obenan, minder wichtig für die uns vorliegenden Aufgaben sind die abführende und schweisstreibende Eigenschaft und die vermehrte Schleimabsonderung, die in Folge einer Affection der Schleimhäute des Magens, Darms und der Luftwege bewirkt wird. Beim Antimonchloride kommt die corrodirende Wirkung in Betracht, die einigermassen mit derjenigen starker Mineralsäuren zusammenfällt. Von Veränderungen, die bei Anwendung namentlich grösserer Mengen von Antimonpräparaten am Körper beobachtet werden, verdienen hier die Pusteln genannt zu werden, die nach äusserlicher Application, mitunter auch bei innerlicher Anwendung eintreten.

Bei Vergiftungen mit Antimonpräparaten beobachtet man oft Entzündungen und Geschwüre des Magens (Oesophagus, diffuse Röthung der portio cardiaca), und Darms (Ileum). Die Hyperämie und Hepatisation der Lungen, von der Magendie spricht, fand Ackermann nicht bestätigt [1]). Saikowsky [2]) hat seine beim Arsen citirten Versuche auch auf Antimon ausgedehnt (Acidum stibicum und Liq. stibii). Beim Verfüttern von täglich $^1/_2$—1 Gramm des ersteren Präparates traten im Verlauf von 14—19 Tagen ähnliche Fettablagerungen in der Leber (selten in Nieren und Herz) auf, als bei den Versuchen mit Arsen, aber geringere Gewichtszunahmen. Bei Benutzung von 0,05—0,1 Gramm Stibium chloratum war nach 4 — 5 Tagen die Intensität der Fettmetamorphose weit bedeutender. Hinsichtlich der Einzelheiten jener Arbeit verweise ich auf das Original [3]).

§. 49. Die Form, in der die Antimonpräparate resorbirt werden, ist unbekannt; bei einzelnen überhaupt noch fraglich, ob sie zur Resorbtion kommen. Im Ganzen scheint das Antimon ebensowenig als Arsen Neigung zur Vereinigung mit den Albuminaten zu besitzen; wenigstens hat man bisher noch keine solcher Verbindungen dargestellt. Die löslichen Verbindungen des Antimons treten wie die des Arsens, wenn innerlich genommen, bald in den Harn über, so dass auch bei Antimonvergiftungen dieses Excret eine besondere Beachtung verdient; indessen erfolgt die vollständige Abscheidung auch hier ziemlich langsam [4]). In der Leber (und Lunge) kann man bei innerlicher Anwendung von Antimonpräparaten einen Theil des Antimons zu finden hoffen, ebenso im Blute. Von besonderer Wichtigkeit für die gerichtliche Untersuchung auf Antimon

---

[1]) Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. B. 25, p. 531.
[2]) a. a. O.
[3]) a. a. O. und Centralblatt f. med. Wissensch. No. 23. 1865.
[4]) Vergl. Millon's und Laveran's Mitth. in Comptes rendues. 21. p. 637.

sind der Darmtractus und, wenn Brechen erfolgte, die ausgebrochenen Massen.

§. 50. Sehr grosse Schwierigkeit hat es für den Chemiker, Anhaltepunkte für die Beantwortung der Frage zu schaffen, unter welchen Umständen das Antimon, welches er bei einer gerichtlichen Untersuchung nachweisen konnte, in das Object gelangte, ob zufällig, ob als Medicament, oder in der Absicht eines Giftmordes; ebenso ob die Dosis, die in einen Körper gelangte, als tödlich oder nicht tödlich anzusehen ist[1]). Hat es auch hier allerdings keine grosse Schwierigkeit zu ermitteln, wie viel Antimon noch vorhanden ist, so ist es doch oft aus äusserlichen Gründen nicht möglich festzustellen, wie viel ursprünglich vorhanden war, besonders dort, wo nicht alles Erbrochene und alle Excrete vorsichtig gesammelt und später analysirt werden konnten.

§. 51. Auch das Antimon wird noch jahrelang in einer Leiche nachweisbar bleiben. Ein zufälliges Hineingelangen desselben in die Leichenreste ist weniger als beim Arsen zu fürchten.

§. 52. Hinsichtlich der Abscheidung des Antimons aus organischen Gemengen ist dem bereits Mitgetheilten wenig Neues hinzuzufügen. Auch hier ist namentlich die Zerstörung mit chlorsaurem Kali zu empfehlen. Für dieselbe gelten die Vorsichtsmassregeln, die schon früher angedeutet worden. Da die Lösung von Antimonchlorid beim Verdünnen mit Wasser leicht basisches Chlorid als weissen Niederschlag fallen lässt, so ist einem etwa dadurch zu erwartenden Verlust möglichst vorzubeugen. Das basische Chlorid löst sich in Weinsäuresolution.

§. 53. Für die Lösungen des Antimons ist beachtenswerth, dass aus diesen das Metall weit leichter durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, als aus den Lösungen des Arsens dieses (namentlich, wenn Arsensäure vorhanden); man darf sich aber durch das oben bezeichnete Verhalten des Antimonchlorides gegen Wasser nicht verleiten lassen, den Schwefelwasserstoff in zu saure Lösung zu bringen, weil dann die Fällung unvollständig bleibt. Das gefällte Schwefelantimon ist orange, es ist in Aetzammoniakflüssigkeit und Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron fast unlöslich, in Schwefelalkalilösungen und Schwefelammonium löst es sich wie Schwefelarsen, in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst es sich beim Erwärmen leicht. Wird Schwefelantimon oder eine andere Antimonverbindung mit Salpetersäure erhitzt, so erfolgt nur sehr partielle Lösung, ein grösserer Theil des Antimons bleibt als Antimonoxyd (antimonsaures Antimonoxyd) ungelöst zurück. Mit der hinreichenden Menge von salpetersaurem Alkalisalz oder eines Gemenges von salpeter-

[1]) So muss ich z. B. sagen, dass der neuerdings in England vorgekommene Process Prichard, bei dem angebliche Vergiftung mit Brechweinstein zur Verhandlung kam, für mich manche unklare Seite hat und dass, wie der Thatbestand mir vorgelegen (allerdings nur in einem Excerpt der Wiener med. Wochenschr. 1865, p. 1072 und 1105) das Erkenntniss manche Angriffspunkte darbietet.

saurem und kohlensaurem Salz verpufft, wird das Antimon und seine Verbindungen in antimonsaures Salz verwandelt. Ist die Verpuffung mit Kalisalzen vorgenommen, so entsteht lösliches antimonsaures Kali, hat man dazu Natronsalz genommen, so bildet sich schwer lösliches, antimonsaures Natron. Arsen giebt unter letzteren Umständen leicht lösliches Natronsalz. Will man bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung, bei der man Arsen neben Antimon vermuthet, jeden dieser Stoffe gesondert nachweisen, oder bei derselben von vorne herein Verwechslungen beider vermeiden, so kann man den zuerst erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammoniakliquor behandeln, das in diesem Gelöste (Arsensulfid) vom Ungelösten (Antimonsulfid) durch Filtration trennen, die Lösung des Arsensulfides zur Trockne bringen und wie früher gezeigt, mittelst salpetersaurem Natron verpuffen. Der Verpuffungsrückstand wird in warmem Wasser gelöst (weil dieses weniger löst als kaltes). Derjenige Theil von dem Verpuffungsrückstande, welcher hiebei ungelöst bleibt, kann später zu der Probe, in der Antimon vermuthet wird, genommen werden. Das im Ammoniak unlösliche Schwefelantimon wird ebenfalls mit salpetersaurem Natron oxydirt, das Oxydationsproduct mit warmem Wasser ausgezogen. Was sich darin löst, kann der auf Arsen zu untersuchenden Masse beigegeben werden. Das in Wasser schwer lösliche antimonsaure Natron kann später in Schwefelsäure gelöst und im Apparate von Marsh wie arsenhaltige Stoffe geprüft werden, oder es kann, mit Cyankalium gemengt, durch Glühen im Porzellantiegel zu Metall reducirt werden, wobei indessen sehr kleine Mengen von Antimon durch Verdunstung verloren gehen. Das reducirte Antimon kann später durch Wasser von den beigemengten Stoffen getrennt und weiter untersucht werden.

§. 54. Was das Verhalten des Antimons im Marsh'schen Apparate betrifft, so gleicht dasselbe nach Thompson [1]), Pfaff [2]) und Anderen [3]) dem des Arsens. Auch das Antimon giebt unter gleichen Umständen wie das Arsen einen gasförmigen Antimonwasserstoff, der weiter unter ähnlichen Umständen wie der gasförmige Arsenwasserstoff zerlegt wird und einen Anflug von Antimon liefert. Angezündet verbrennt dieser Antimonwasserstoff mit grünlich weisser Flamme zu Antimonoxyd und Wasser. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff besteht darin, dass ersterer intensiven Knoblauchgeruch besitzt, letzterer geruchlos ist. Auch das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Silberlösungen bietet Verschiedenheiten. Während Arsenwasserstoff Silber reducirt und sein Arsen in gelöst bleibende arsenige Säure umgewandelt wird, giebt Antimonwasserstoff einen

---

[1]) Journal f. pract. Chem. B. 11, p. 369.

[2]) Poggendorff's Annal. f. Phys. B. 40, p. 339.

[3]) Vergl. Simon in Poggendorff's Annal. f. Phys., B. 42, p. 369, ferner Vogel Journal f. pract. Chem., B. 13, p. 57, Buchner in dessen Repertor. f. Pharm. B. 63, p. 250, Meissner und Hankel im Journal f. pract. Chemie, B. 25, p. 243.

braunen Niederschlag, wie man sagt, von Antimonsilber und in der Flüssigkeit findet sich kein Antimon [1]). Aus diesem Niederschlage kann man das Antimon durch Weinsäure in Lösung bringen. Schon dieser Umstand lässt mich an der bisherigen Annahme, dass Antimonsilber vorhanden, zweifeln. Ich halte den Niederschlag für ein Gemenge von Silber und Antimonoxyd.

Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonspiegels ist bei Gelegenheit des Arsens bereits das Nöthige mitgetheilt worden, so dass auf das dort Gesagte verwiesen werden kann (§. 42).

Ganz unstatthaft ist es, wie dies von Otto für die Ermittlung des Arsens empfohlen worden, das Gasgemisch des Marsh'schen Apparates, in dem Antimon nachgewiesen werden soll, über Kali zu leiten. Festes Aetzkali zersetzt Antimonwasserstoff nach meinen Erfahrungen vollständig, während Arsenwasserstoff unzersetzt bleibt. Man kann diesen Umstand, wie ich mich überzeugt habe, sogar benutzen, um Arsenwasserstoff neben Antimonwasserstoff zu constatiren. Leitet man Antimonwasserstoff durch ein hinreichend langes Rohr mit erbsengrossen Kalistücken, so wird aller Antimonwasserstoff zersetzt; die Kalistücke nehmen eine dunkel metallglänzende Oberfläche an. Gleichzeitig vorhandener Arsenwasserstoff geht unabsorbirt durch und liefert später in der glühenden Glasröhre den ihm zukommenden Beschlag.

Antimonwasserstoff ist überhaupt weit mehr zur Zersetzung geneigt, als Arsenwasserstoff und es liefert deshalb der Marsh'sche Apparat das Antimon lange nicht so vollständig, als das Arsen [2]). Goldchlorid wird von Antimonwasserstoff weit schneller als von Arsenwasserstoff reducirt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Antimonwasserstoff.

§. 55. An Reactionen des Antimons sind noch folgende hervorzuheben. Man bereitet, um sie anzustellen, am Besten eine Lösung von reducirtem Antimon in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und entfernt später durch vorsichtiges Erwärmen die Salpetersäure wieder. Wenn man direct das Schwefelantimon in Salzsäure gelöst hat, so muss jedenfalls für die in 2 und 3 genannten Proben so lange erhitzt werden, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden.

1) Zunächst ist noch einmal an die orange Farbe des durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Lösungen des Antimons und seiner Verbindungen gefällten Schwefelantimon zu erinnern. Mag dasselbe aus Lösungen dargestellt sein, die antimonige Säure (Antimonoxyd) oder solchen, die Antimonsäure enthielten, immer wird dieser Niederschlag als dreifach

---

[1]) Vergl. hierüber auch Hoffmann in Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 115, p. 287, wo der Nachweis geliefert wird, dass diese Methode selbst zur quantitativen Bestimmung beider geeignet ist.

[2]) Der schwarze antimonhaltige Absatz, welcher sich im Apparate von Marsh aus der Flüssigkeit abscheidet, muss später abfiltrirt und auf Antimon weiter geprüft werden.

Schwefelantimon betrachtet werden können, dem aber in letzterem Falle freier Schwefel beigemengt worden. Auch bei der Fällung des Schwefelantimons ist es rathsam, Gegenwart von Salpetersäure, Chlorsäure und anderen oxydirenden Stoffen zu vermeiden. Die Löslichkeitsverhältnisse des Schwefelantimons, soweit sie hier von Wichtigkeit sind, wurden bereits früher besprochen. Hier will ich noch besonders darauf hinweisen, dass beim Erhitzen von Schwefelantimon oder dessen, durch Einwirkung warmer Salpetersäure gewonnenen Oxydationsproducten mit Cyankalium (vide Arsen §. 44) sowohl an der Luft wie im Strome von Kohlensäure (§. 42 Fresenius-Babo'sche Nachweisungsmethode) kein Antimon verflüchtigt wird, also auch kein Antimonbeschlag entsteht. Dagegen verflüchtigt sich beim Erhitzen des Metalles oder eines Gemisches von Schwefelantimon oder Antimonoxyd oder Antimonsäure mit Cyankalium im Strome von Wasserstoff, also auch dort, wo nach der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen Methode das Arsen nachgewiesen werden soll, wenigstens ein Theil des Antimons und bildet an den kälteren Theilen des Apparates einen Anflug, der mit dem Arsenbeschlag verwechselt werden könnte.

Bei dem Reductionsversuche mit Kohle im Glasröhrchen, wie er (§. 44) für Arsen beschrieben worden, erfolgt kein Beschlag von Antimon, ebenso nicht beim Erhitzen mit Cyankalium oder oxalsaurem Natron (Zwenger's Versuch). Dagegen glaube ich, die bei Arsen beschriebene Reductionsmethode Zwenger's empfehlen zu können, um das Antimon, welches man später, in Salzsäure gelöst, für die Identitätsreactionen anwenden will, aus seinen Verbindungen zu reduciren. Man hat hiebei den Vortheil, dass durch Verflüchtigung keine Spur des Antimons verloren gehen kann. Der dort nach hinreichend langem und starkem Erhitzen bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Antimon genügend ausgewaschen[1]) und dann weiter verarbeitet. Schwefelantimon wird übrigens, wie ich mich überzeugte, auch durch oxalsaures Natron nicht vollständig zu Metall reducirt. Laugt man den Rückstand nach der Reduction mit Wasser aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so fällt reichlich orange Schwefelantimon. Man würde desshalb gut thun, vor der Behandlung mit dem Oxalate das Schwefelantimon mit concentrirter Salpetersäure zu oxydiren.

2) Die salzsaure Lösung des Antimons giebt ferner, wenn sie nicht allzuviel freie Säure enthält, mit der genügenden Menge Wasser verdünnt einen weissen Niederschlag von basischem Chlorid (Algarothpulver). Letzterer löst sich wiederum leicht in Weinsäure und das Antimon wird auch aus dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoff orange gefällt.

3) Eine Probe der, auf die eine oder andere Weise erhaltenen salzsauren Lösung des Antimons wird vorsichtig soweit abgedampft, bis der

[1]) Da das Metall sich leicht absetzt, so ist hier wie in all solchen Fällen zu empfehlen, das Filtriren zu vermeiden und die Trennung von der Flüssigkeit durch Decantiren zu bewerkstelligen.

grösste Theil der überschüssigen Säure (nicht alle) entfernt ist. Der flüssige Rückstand wird in eine flache Platinschale, am Besten in die Höhlung eines Platindeckels gegossen, nachdem letzterer vorher blank geputzt worden. Legt man in die Flüssigkeit dann ein Stück Zink (oder Magnesium), so schlägt sich, aus concentrirten Lösungen sogleich, aus verdünnten nach einiger Zeit, eine braune Schicht von Antimon [1]) auf dem Platin nieder; Bei concentrirteren Lösungen entsteht ausserdem noch ein braunschwarzer oder schwarzer Niederschlag von Antimon. 0,00005 Gramm Antimon in 1 CC. Flüssigkeit (mit etwa 2 Tropfen freier Salzsäure) lieferte Fresenius, von dem diese Methode herrührt, nach $^1/_4$ Stunde noch deutliche Reactionen. Die Grenze scheint bei Verdünnungen von 1:30000 zu liegen [2]).

Neben Salzsäure können auch andere Säuren zugegen sein, aber keine Salpetersäure. Gegenwart von Antimonsäure oder des ihr entsprechenden Superchlorides beeinträchtigt die Reaction nicht. Zinnchlorür giebt unter ähnlichen Umständen zwar auch einen Ueberzug von Zinn, indessen ist derselbe grau, nicht braunschwarz. Er ist ferner in Salzsäure, besonders etwas erwärmter, leicht löslich, während der Antimonniederschlag sowohl in kalter, als bei kurzer Einwirkung concentrirter kochender Salzsäure unlöslich ist. Sind Zinn und Antimon miteinander vorhanden, so ist der Niederschlag weniger dunkel braunschwarz und es scheint die Gegenwart des Zinns die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren.

Ein solcher Niederschlag aus Zinn und Antimon giebt das Zinn an kalte Salzsäure, das Antimon aber erst an ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure ab. Arsenverbindungen werden unter gleichen Umständen theilweise in Arsen (festen Arsenwasserstoff), theilweise in Arsenwasserstoffgas verwandelt, letzteres entweicht, ersteres legt sich nicht an das Platin, sondern an das Zink oder es schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit. Sind Arsen und Antimon neben einander anwesend, so verursacht ersteres keine Störung.

Ueber das Verhalten der Antimonpräparate bei dem electrolytischen Versuche Bloxam's siehe diesen (§. 42). Andere Reactionen des Antimons wurden schon beim Arsen besprochen (§. 48).

§. 56. Hat man Antimon constatirt, so ist als Corpus delicti ein Antimonspiegel und eine Probe Schwefelantimon einzureichen.

§. 57. Von den Eigenschaften des Antimons und seiner wichtigeren Verbindungen mögen folgende hervorgehoben werden:

Metallisches Antimon (Antimonium, Stibium) ist ausgezeichnet durch silberweisse Farbe, bedeutenden Metallglanz und grob krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt isomorph dem Arsen in Rhomboëdern, ist hart und so spröde, dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Sein spec. Gewicht ist gleich 6,712. Bei 425° C. schmilzt es, bei starker Rothgluth verflüchtigt es sich. In sauerstoff-

[1]) Ueber die Beschaffenheit dieses Antimons siehe auch Böttger im Ch. Ctrbl. Jahrg. 3, p. 519.

[2]) Vergl. Fresenius i. d. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I. p. 443, auch Fresenius „Anleitung zur qualitat. Analyse".

freier Luft (Wasserstoff) bleibt es dabei unverändert, in sauerstoffhaltiger Luft oxydirt es sich zu weissem Antimonoxyd. Gesehieht das Erhitzen vor dem Löthrohre auf Kohle, so sieht man diese sich mit weit verbreitetem, weissem Beschlage überziehen. Die sich bildenden Dämpfe sind, wenn das Antimon frei von Arsen war, geruchlos.

Das Antimon wird von kalter concentrirter Salzsäure, ebenso von verdünnter und auch von concentrirter kalter Schwefelsäure nicht angegriffen. Concentrirte heisse Salzsäure löst fein vertheiltes Antimon zu Chlorid, concentrirte heisse Schwefelsäure löst es (aber sehr schwer) zu schwefelsaurem Antimonoxyd. Salpetersäure oxydirt das Antimon, lässt aber den grössten Theil des Oxydationsproductes ungelöst als weisses Pulver zurück. Dieses letztere ist, je nachdem die Säure verdünnter oder concentrirter war, entweder reines Antimonoxyd, oder ein Gemisch (Verbindung) desselben mit Antimonsäure. Königswasser löst leicht.

Chlor (Salzsäure und chlorsaures Kali), Brom, Jod wirken heftig auf Antimon, indem sie resp. Chlorid (Superchlorid bei Anwendung von trocknem Chlor und Uebersehuss desselben), Bromid oder Jodid bilden. Schwefel verbindet sich beim Erwärmen mit Antimon zu dreifach Schwefelantimon.

Salpetersaure und chlorsaure Salze, mit Antimon gemengt und erhitzt, geben antimonsaures Salz.

Metallisches Antimon wird zu einigen Legirungen (Schriftlettermetall, Zapfenlagermetall etc.) verarbeitet. Neuerdings ist auch vor dem Gebrauch von Löffeln etc. gewarnt worden, die aus einer Legirung von Blei und Antimon bestehen [1]). (Trinkbecher aus Antimonmetall, sog. pocula emetica. — Pilulae aeternae.)

Wäre metallisches Antimon oder graues Schwefelantimon im Objecte einer chemischen Untersuchung vorhanden, so würde man diese durch Schlemmen abtrennen können.

Antimonoxyd (antimonige Säure, Stibium oder Antimonium oxydatum album) stellt eine weisse krystallinische Substanz dar, die, wie die arsenige Säure dimorph ist und mit den beiden Formen dieser Isomorphie zeigt, wobei indessen zu bemerken, dass beim Antimonoxyde die prismatische die häufiger vorkommende Form ist, während die arsenige Säure mit Vorliebe in Octaëdern krystallisirt. Das Oxyd kommt auch amorph vor. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt ziemlich leicht, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist erst bei weit höherer Temperatur flüchtig, als arsenige Säure. Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und Wasserstoff reduciren das Antimonoxyd zu Metall, doch ist das letztere weit schwieriger zu verflüchtigen als Arsen. Mit Schwefelantimon lässt sich Antimonoxyd in allen Verhältnissen zusammenschmelzen (Vitrum antimonii etc.).

Antimonoxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, es wirkt nicht auf Lackmus. Salzsäure und Weinsäure lösen es, Salpetersäure löst nur Spuren auf. Mit kohlensaurem Kali zusammen geschmolzen, bildet es antimonigsaures Kali, welches aber durch Wasser unter Abscheidung der antimonigen Säure zerlegt wird. Mit salpetersauren Salzen geschmolzen, giebt es antimonsaures Salz.

Ausser den schon früher besprochenen Reactionen sind noch folgende bemerkenswerth:

Kali und kohlensaures Kali bringen in den Lösungen des Antimonoxydes (in Salzsäure) weisse Niederschläge hervor, die sich im grösseren Ueberschusse des Lösungsmittels lösen. Aus den Lösungen in kohlensaurem Kali wird allmählig Antimonoxyd abgeschieden.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen weiss und lösen den Niederschlag nicht wieder.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist.

---

[1]) Berliner klin. Wochenschr. Jahrg. 1865, No. 37, p. 378.

Folgende von Bunsen und Rose gegebenen Reactionen können dazu dienen, das Antimonoxyd von Antimonsäure zu unterscheiden. Antimonoxyd wird in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte getröpfelt und verdunstet, dann der noch warme Rückstand mit einem Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtet; es entsteht ein schwarzer Flecken von Silberoxydul. Ebenso giebt eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen in Ammoniakliquor unlöslichen Niederschlag von Silberoxydul. Antimonsäure giebt diese Reactionen nicht. Goldlösungen und die Lösungen von übermangansauren Salzen werden durch Antimonoxyd reducirt; man verwendet zu diesen Versuchen eine Lösung in Salzsäure. Antimonsäure reducirt Goldlösung etc. nicht.

Unterschwefligsaures Natron fällt aus schwach salzsaurer Lösung des Oxydes rothen Niederschlag (Antimonzinnober).

Brechweinstein (Tartarus emeticus, T. stibiatus, Stibiokali tartaricum) krystallisirt in farblos-durchsichtigen Rhomben-Octaëdern und Combination desselben, er ist in etwa 15 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich-metallisch; sie zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung eines weisslichen Pulvers. Alkohol präcipitirt das Salz aus seiner Lösung. Trocken erhitzt, bräunt sich der Brechweinstein, stösst anfangs Wasser, dann nach Karamel riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine kohlige Masse, aus der Wasser kohlensaures Kali auszieht. Zeigt sich bei stärkerem Erhitzen ein Geruch nach Knoblauch, so war der Brechweinstein mit Arsen verunreinigt. Für dieses Salz sind specifische Reactionen anzuführen.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen Anfangs nichts, später Antimonoxyd unvollständig.

Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken weissen, im Ueberschusse des Lösungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Salzsäure giebt weissen, im Ueberschusse leicht löslichen Niederschlag.

Gelbes Blutlaugensalz keine Fällung.

Gerbsäure fällt volumiuösen gelblichen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt nach Claus [1]) in verdünnter Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich im Ueberschusse der Eisenchloridlösung löst. Setzt man weniger der letzteren hinzu, als zu völliger Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages nothwendig ist, so wird der Niederschlag gallertartig. In concentrirteren Lösungen entsteht nur gelbe Färbung (Unterschied von den übrigen officinellen Antimonpräparaten).

Schwefelwasserstoff verursacht nur orange Färbung. Ein Niederschlag entsteht erst auf Zusatz von Salzsäure.

Officinelle Präparate, die, wie z. B. der Kermes minerale, der Crocus Antimonii, das Vitrum Antimonii, das Antimonium diaphoreticum etc., Antimonoxyd enthalten, geben dieses bei einer Digestion an Weinsäurelösung ab.

Als Cinis Antimonii wird ein durch Verbrennen von Antimon oder Schwefelantimon an der Luft dargestelltes unreines antimonsaures Antimonoxyd bezeichnet, dem beigemengtes metallisches Antimon oder Schwefelantimon die graue Farbe ertheilt.

Stibium oxydatum griseum (graues Antimonoxyd) wird durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf gepulvertes Antimon erzielt. Es enthält etwas unoxydirtes Antimon.

Als Antimonium diaphoreticum bezeichnet man durch Verpuffen von Antimon oder Schwefelantimon mit Salpeter erzielte Substanzen, deren Zusammensetzung je nach der Menge des angewendeten Salpeters wechselt. Im Wesentlichen

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. I., p. 301.

enthält das Präparat Antimonoxyd, antimonsaures Kali, unzersetzten Salpeter und salpetrigsaures Kali (resp. schwefelsaures Kali). Durch Auskochen mit Wasser entfernt man die löslichen Gemengtheile und stellt sich das Antimonium diaphoreticum ablutum (fälschlich auch Antimonium oxydatum album genannt) dar.

Das Dreifach-Schwefelantimon (Antimonium crudum) ist die am weitesten in der Natur verbreitete Antimonverbindung und dient vorzugsweise als Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Antimonverbindungen. Es findet sich (als Grauspiessglanzerz) meistentheils in strahlig krystallinischen, graumetallglänzenden Massen, die ein graphitfarbenes Pulver geben. Sein spec. Gew. ist in diesem Zustande = 4,62. Ausserdem wird es im amorphen Zustande häufiger (unter dem Namen Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum etc. und zwar mit Antimonoxyd gemengt) angewendet; es hat in diesem rothbraune oder rothorange Farbe. Auch der durch Schwefelwasserstoff in Antimonoxydlösungen entstehende Niederschlag ist amorphes dreifach Schwefelantimon.

Beide Formen des Schwefelantimon sind bei erhöhter Temperatur schmelzbar, sie verbrennen an der Luft zu Antimonoxyd (antimonsaurem Antimonoxyd) und schwefliger Säure. Durch Wasserstoff werden sie in der Hitze vollständig, durch Cyankalium und oxalsaures Natron beim Erhitzen unvollständig reducirt. In Wasser sind beide unlöslich. Concentrirte heisse Salzsäure, ebenso Königswasser lösen sie, erstere unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welches durch Bleipapier (schwarze Färbung) oder durch ein Papier, welches man mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussiduatrium in verdünntem Aetzammoniak getränkt hat und welches man in das zu untersuchende Gas bringt, erkannt wird (violette Färbung). Salpetersäure oxydirt, löst aber vom entstehenden Oxyde nur wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst zu schwefelsaurem Antimonoxyd. Kochende Lösungen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien lösen in der Hitze das Schwefelantimon (krystallisirtes schwer, amorphes leicht), die Lösung giebt beim Erkalten einen Niederschlag von Kermes. Mit Alkalihydraten oder kohlensaurem Alkali lässt es sich zusammenschmelzen, indem Sulfosalz und antimonigsaures Salz entsteht (Hepar Antimonii). Ammoniakliquor löst fast gar nicht, man kann dadurch einen eventuellen Gehalt von Schwefelarsen ausziehen. Die übrigen Eigenschaften, soweit sie hier bemerkenswerth, wurden bereits früher besprochen.

Das Fünffach-Schwefelantimon wird unter dem Namen Goldschwefel (Sulfur auratum Antimonii, Sulfur stibiatum aurantiacum) in der Medicin angewendet. Es ist ein durch Fällen aus gewissen Sulfosalzen des Fünffach-Schwefelantimons mittelst Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure dargestelltes amorphes, orange gefärbtes Pulver, aus dem Schwefelkohlenstoff 2 Atome Schwefel auszieht und welches deshalb auch als Gemenge von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefel betrachtet wird [1]). In Wasser ist es unlöslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt, indem etwas Antimonoxyd entsteht. Beim Erhitzen entlässt es einen Theil des Schwefels. In den meisten chemischen Reactionen stimmt das Präparat mit dem vorigen überein.

Calcaria sulfurato-stibiata ist das Sulfosalz des Calcium mit Fünffach-Schwefelantimon. Es ist wie alle Sulfosalze (Schlippe's Salz) des Antimons dadurch ausgezeichnet, dass es mit Salzsäure zersetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen orange Niederschlag von Sulfuraurat giebt.

Antimonchlorid (Butyrum Antimonii) bildet eine fast farblose, krystallinische Masse von Buttereonsistenz, die bei 73° schmilzt und gegen 223° siedet. Es dunstet an feuchter Luft Salzsäure ab und geht in basisches Chlorid über, zersetzt sich mit Wasser, indem ein weisser Niederschlag von basischem Chlorid,

[1]) H. Rose in Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem., B. 107, p. 186. Vergl. auch Buchner's Repertor., B. 9, p. 266.

Algarothpulver, fällt. In Salzsäure löst es sich zu gelblicher Flüssigkeit (Liquor stibii chlorati oder muriatici der Pharmacopöen), welche Lösung, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, ebenfalls durch Wasser zersetzt wird und basisches Chlorid fallen lässt. Beim Kochen des Liquor stibii chlorati kann sich etwas Chlorid verflüchtigen. Die sonstigen Reactionen stimmen mit denen des Antimonoxydes überein, abgesehen von dem Chlorgehalte.

§. 58. Die quantitative Bestimmung des Antimons geschieht für die hier zu berücksichtigenden Zwecke am Besten in Form des Dreifach-Schwefelantimons, wobei die beim Arsen besprochenen Manipulationen und Vorsichtsmassregeln anzuwenden sind. Die Fällung des Sulfurets erfolgt gewöhnlich aus der salzsauren Lösung, die man, wenn sie mit Wasser verdünnt werden soll, zuvor mit etwas Weinsäure versetzt. Ein Erhitzen der Chlorürlösung ist zu vermeiden, oder möglichst vorsichtig auszuführen, da sonst etwas Chlorür durch Verflüchtigung verloren geht. Etwas beigemengter Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff (wie beim Arsen) entfernt werden. Besser ist es, namentlich da auch durch Erhitzen bei 100 ° C. nicht alles Wasser entfernt werden kann, den Niederschlag zu trocknen, vom Filter abzukratzen, in einem Porzellanschiffchen in eine Glasröhre zu bringen und im Kohlensäurestrome so lange zu erhitzen, bis kein Verlust mehr stattfindet. Dass der Rückstand keinen Schwefel mehr enthält, ersieht man daraus, dass derselbe in Salzsäure völlig löslich ist. Nach Bunsen[1]) ist es vortheilhaft, das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen und als solches zu wägen. Man erreicht dies durch Erhitzen mit dem 30—50fachen Gewichte (gelben) Quecksilberoxydes im Porzellantiegel. Man erwärmt, bis die Entwickelung grauer Dämpfe sich zeigt, mässigt dann die Hitze, so dass allmählig das Quecksilber abdunstet. Die letzten Spuren des Quecksilberoxydes entfernt man endlich über der Gebläselampe. 100 Theile Dreifach-Schwefelantimon enthalten 71,77 Theile Antimon. 100 Theile antimonsauren Antimonoxydes enthalten 79,22 Th. Antimon.

Zinn.

§. 59. Die Aufnahme dieses Metalles in unseren Text motivirt sich von zwei Gesichtspunkten aus. Zunächst weil in der That einige seiner Präparate, z. B. das sogenannte Zinnsalz (Zinnchlorür) eine bedeutende technische Verwendung finden, wodurch Gelegenheit geboten wird zu zufälligen Vergiftungen. Dann aber namentlich auch deshalb, weil Geräthe aus Zinn oder dessen Legirungen, auch mit Zinn überzogene Metallgeräthe häufig in den Wirthschaften angewendet werden, trotzdem das Metall und manche seiner Legirungen im chemischen Sinne nicht so indifferent sind, als man für gewöhnlich annehmen möchte. Allerdings

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 106, p. 3, woselbst auch die Vorsichtsmassregeln nachzusehen sind, die man einzuhalten hat, falls man im Platintiegel die Reduction ausführen will.

kommt bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung von sogenannten Zinngeräthen auch der Bleigehalt, den sie meistens besitzen, in Betracht. Ich will hier zunächst auf sehr bleireiche Legirungen hinweisen, aus denen bereitet man diesen Augenblick im Handel Thee-, Ess- und Vorlegelöffel antrifft[1]). Auch das Stanniol, wie man es im Verkehr findet, ist durchaus nicht reines Zinn, sondern enthält oft bis 88 % Blei[2]).

Ganz besonders ist auch auf die mancherlei Uebereinstimmungen aufmerksam zu machen, die sich in den chemischen Reactionen des Zinns einerseits und des Arsens und Antimons andrerseits zeigen. Auch sie machen eine Besprechung dieses Gegenstandes nothwendig.

§. 60. Die Wirkungen der Zinnpräparate auf den thierischen Körper sind noch verhältnissmässig wenig bekannt[3]). Im Ganzen ist darüber zu referiren, dass nach Orfila u. A. das lösliche Zinnchlorür schon in sehr kleinen Dosen nicht unwesentliche Veränderungen in den Geweben hervorruft, die eine nicht geringe Uebereinstimmung mit der Wirkung des Aetzsublimates erkennen lassen. Auch andere lösliche Verbindungen des Zinns, ferner die Oxyde (Cinis Stanni) (diese aber gewiss erst in grösseren Dosen) sollen ähnlich wirken. Als eine heftig wirkende Substanz ist das früher hie und da als Aetzmittel benutzte Zinnchlorid (Liquor oder Spiritus fumans Libavii) zu nennen, welches, wie auch seine Doppelverbindung mit Chlorammonium — Pinksalz genannt —, ferner zinnsaures Natron und Zinnoxydul-Natron in der Färberei, namentlich auch neuerdings bei der Fabrikation von Anilinfarben Anwendung gefunden haben. Bei ersterem combinirt sich die Wirkung des Zinns mit derjenigen des Chlors. Dass das zum Bronziren, früher auch als Wurmmittel, angewendete krystallinische Zinnsulfid oder seine neuerdings als Malerfarbe empfohlene amorphe Modification im Körper zur Lösung gelangen, ist wohl sehr unwahrscheinlich. Unter den normalen Körperbestandtheilen wird Zinn nicht genannt.

§. 61. Für die Abscheidung des Zinns aus organischen Gemengen, die Zerstörung der organischen Substanzen, die Fällung durch Schwefelwasserstoff etc. ist dem für Arsen und Antimon Gesagten nichts Wesentliches hinzuzufügen. In der Lösung, die man bei Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali erhält, kann Zinnchlorid angenommen werden, erhitzt man diese auch nur im Wasserbade, so ist dennoch geringe Verflüchtigung von Zinnchlorid zu befürchten. Aus diesem Grunde schlug ich bereits früher (p. 29) Erhitzen in einer mit Vorlage versehenen Retorte

---

[1]) Vergl. Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 37, p. 378.

[2]) The chemical news. Jahrg. 1862.

[3]) Vergl. Orfila „Lehrbuch der Toxicologie“, in welchem eine Vergiftung am Menschen, allerdings ohne tödlichen Ausgang, mitgetheilt wird. Christison spricht von einer tödlich ausgehenden Selbstvergiftung („A treatise of poisons“). Ein nicht ganz aufgeklärter Fall, bei dem auf zinnernem Teller feucht gewordenes Kochsalz gewirkt haben soll, wird von Meinel in der Deutschen Klinik, Jahrg. 1851, erzählt.

vor. Der Niederschlag von Zinnsulfid, welchen wir mit Schwefelwasserstoff in einer durch Zerstören mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit hervorbringen, ist blassgelb, ähnlich dem unter solchen Umständen entstehenden Niederschlage von Arsen. Das Zinnsulfid ist wie das Antimonsulfid in Ammoniak und in den Lösungen von kohlensaurem Ammoniak und von saurem schwefligsaurem Natron unlöslich, löslich dagegen in Schwefelammonium und Schwefelalkalien. Man kann daher die Trennung vom Arsensulfid mit Ammoniak wie beim Antimon vornehmen. Das gelbe Schwefelzinn wird durch Cyankalium wie Schwefelantimon und Schwefelarsen partiell zu Metall reducirt, da aber das entstehende Zinnmetall sehr schwer flüchtig ist, so hat man bei Ausführung des Versuches im Glasröhrchen keinerlei Anflug wie beim Arsen zu erwarten, und selbst bei Ausführung der Reduction in einem Porzellantiegel auf der einfachen Weingeistlampe braucht man kaum eine Verflüchtigung des Metalles zu befürchten. Das reducirte, durch Wasser von den sonstigen Bestandtheilen des Schmelzrückstandes befreicte Zinn ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration schon in der Kälte, leicht bei vorsichtigem Erwärmen löslich und unterscheidet sich hiedurch vom Antimon. Das Zinn fliesst leicht zu Tropfen zusammen, die man nach dem Auslaugen der Schmelze findet und von denen man eine Probe als Corpus delicti aufbewahren kann. Im Achatmörser verrieben, müssen sie sich zu glänzenden Flittern abplatten lassen. Wie das Schwefelantimon unterscheidet sich auch das gelbe Schwefelzinn vom Schwefelarsen dadurch, dass es in Salzsäure löslich ist. Salpetersäure oxydirt sowohl das Schwefelzinn wie Zinnmetall zu Zinnoxyd, welches wie das Antimonoxyd weiss und in Salpetersäure fast unlöslich ist. Mit salpetersauren Salzen ganz in derselben Weise, wie das beim Arsen beschrieben, zusammengeschmolzen, verwandelt sich das Schwefelzinn in zinnsaures Salz. Nimmt man zu diesem Zwecke salpetersaures Natron, so entsteht ein zinnsaures Natron, welches hinsichtlich der Schwerlöslichkeit in Wasser mit dem antimonsauren Natron übereinstimmt und gerade wie dieses benutzt werden kann, um Zinn von Arsen zu trennen (es ist ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem). Die schwefelsaure Lösung des zinnsauren Natrons giebt ebensowenig wie irgend eine (antimon- und arsenfreie) lösliche Verbindung des Zinns im Apparate von Marsh Reactionen, wie sie für Arsen und Antimon charakteristisch sind. Wir erkennen einfach, dass unter Einfluss des Wasserstoffs eine Reduction der Zinnverbindung zu fein vertheiltem Metall erfolgt; ein Analogon des flüchtigen Arsenwasserstoffs entsteht unter diesen Umständen nicht. Zinnsaure Salze, auch Zinnsäure (Zinnoxyd) werden durch Cyankalium ebenfalls zu Metall reducirt, da aber dieses nicht flüchtig, selbst nicht im Strome von Wasserstoff, so ist bei Anstellung des Fresenius-Babo'schen Versuches keine Verwechslung mit Arsen möglich. Wäre Zinn und Arsen zusammen im Marsh'schen Apparate vorhanden, so würde wenigstens immer ein Theil

des Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden. Kleine Mengen von Antimon sollen aber nicht als Antimonwasserstoff entweichen[1]).

Hat man in der Erwartung, Arsen zu finden, eine zinnhaltige Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht, so lässt sich später das hier abgeschiedene Zinn von den Zinkstückchen abtrennen und, wie auch das durch Cyankalium reducirte, in Salzsäure gelöst, weiter untersuchen. Man hat sich hiebei aber daran zu erinnern, dass unter solchen Umständen das Zinn nur als Chlorür, d. h. der dem Zinnoxydul analogen Verbindung gelöst wird und dass dies in einzelnen Reactionen von dem Zinnoxyde und den ihm analogen Verbindungen abweicht. Hat man geradeswegs die Absicht, Zinn aus einer Lösung abzuscheiden, so ist es gut, das Zink durch Magnesium zu ersetzen, da die Salze dieses wohl in den seltensten Fällen selbst bei einer gerichtlichen Untersuchung zu berücksichtigen sind.

§. 62. Mit der auf die eine oder andere Weise erzielten Salzsäurelösung des Zinns kann man, nachdem man sie durch Abdampfen im Wasserbade (wobei kein Zinnchlorür verflüchtigt wird) von überschüssiger Säure befreiet und wieder gelöst hat, folgende Identitätsreactionen vornehmen:

1) Eine kleine Probe wird mit Schwefelwasserstoff versetzt; es muss ein kaffeebrauner Niederschlag von Zinnsulfür entstehen. Dieser Niederschlag ist, nachdem er ausgewaschen worden, in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem[2]) löslich. Hat man eine Probe der Zinnsalzlösung vorher mit wenig Tropfen Salpetersäure erhitzt und fügt dann Schwefelwasserstoff hinzu, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; derselbe Niederschlag bildet sich in Lösungen zinnsaurer Salze. Der (gelbe) Niederschlag ist auch in farblosem Schwefelammonium löslich. Um Zinn von Antimon zu unterscheiden, kann man nach Tookey[3]) das verschiedene Verhalten des Zinnsulfürs und Antimonsulfides gegen Salzsäuregas benutzen. Lässt man letzteres in einer Röhre bei erhöhter Temperatur auf die Sulfurete wirken, so wird Antimonchlorid verflüchtigt; Zinnchlorür kann bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne sich zu verflüchtigen.

2) Eine kleine Probe wird zu einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid gebracht. Es muss anfangs ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür entstehen, der aber bald grau wird, indem dieses zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Hat man zu wenig der Zinnchlorür-Lösung angewendet, so wird es natürlich nur zur Abschei-

---

[1]) Vergl. Morin's Mittheilungen über Prüfung des Zinns auf fremde Metalle. Im Auszuge mitgetheilt in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 440.

[2]) Hat man dieses gerade nicht vorräthig, so stellt man sich dasselbe dar, indem man etwas farbloses Schwefelammonium mit gewaschenen Schwefelblumen erwärmt und die gelbe Flüssigkeit vom überschüssig zugesetzten Schwefel abfiltrirt oder abgiesst.

[3]) Dingler's polyt. Journal, B. 170, p. 436.

CHEMICAL SOCIETY BURLINGTON HOUSE, W.

dung des weissen Quecksilberchlorürs kommen. Ein neuer Zusatz weniger Tropfen der Zinnlösung vollendet dann die Reduction. Kupferchlorid wird zu weissem Chlorür umgewandelt.

3) Eine andere Probe zu sehr verdünnter neutraler Goldchloridlösung gesetzt, reducirt diese. Die Reduction wird an der Bildung eines rothbraunen oder violettbraunen Niederschlages erkannt. Platinchlorid wird zu dunkelbraunrothem Chlorür reducirt. Sowohl diese, wie die unter voriger Nummer genannten Proben können selbstverständlich nicht bei Anwendungen von Zinnoxydlösungen erwartet werden.

4) Eine kleine Probe von Zinnchlorür fällt aus der braunen Mischung von Lösungen des reinen Eisenchlorides mit rothem Blutlaugensalz blauen Niederschlag von Berlinerblau. Die in 2, 3 und 4 bezeichneten Reactionen theilt übrigens das Zinnchlorür mit manchen anderen reducirenden Stoffen.

5) Eine Probe wird mit wenig Salzsäure angesäuert, in eine Platinschale oder in die Höhlung eines Platintiegeldeckels gebracht, zugleich ein erbsengrosses Stück Zink in die Flüssigkeit gelegt. Die Erscheinungen, welche hier beobachtet werden, sind schon beim Antimon besprochen (§. 55. 3), ebendort sind auch die Unterschiede des so reducirten Zinns und des auf gleiche Weise abgeschiedenen Antimons beleuchtet worden. Auch hier bietet Gegenwart von Arsen nicht zu Verwechselungen Anlass, auch selbst wenn Zinn, Arsen und Antimon vorhanden wären. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Antimon würde, wie p. 85 beschrieben, das niedergeschlagene Zinn durch Salzsäure gelöst werden; die Lösung zur Trockne gebracht, würde die in 2 beschriebene Reaction mittelst Quecksilberchlorid liefern. Auch bei Anwendung von Zinnoxyd und zinnsauren Salzen erfolgt, wenn gleichzeitig etwas freie Salzsäure zugegen, die Abscheidung von Zinn. In Lösungen von Antimonchlorid wird ferner mittelst Eisen metallisches Antimon präcipitirt; Zinnchlorid wird nur zu Chlorür reducirt und bleibt in Lösung.

§. 63. Ueber die Eigenschaften des Zinns und des Zinnchlorürs möge noch folgendes gesagt sein:

Metallisches Zinn ist silberweiss, nicht ganz so weich als Blei, es hat ein spec. Gew. = 7,29 und zeigt einen Schmelzpunkt von 228°—230° C. Bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig, beim Schmelzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weissem Zinnoxyd (Cinis Stanni), bei Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme ebenfalls zu Oxyd. In Salzsäure löst es sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu Chlorür, namentlich leicht, wenn es mit etwas Platin in Berührung gebracht wird. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wenig, concentrirte löst in der Wärme zu schwefelsaurem Zinnoxydul. Verdünnte Salpetersäure löst zu salpetersaurem Zinnoxydul, concentrirte oxydirt zu unlöslichem Zinnoxyd. Concentrirte Kali- und Natronlauge verwandeln beim Kochen langsam zu zinnsaurem Salz. Mit salpetersauren Salzen verpufft, entsteht ebenfalls zinnsaures Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt atmosphärische Luft auch Schwefelwasserstoff nicht auf Zinn; auch Wasser verändert es wenig. Wenn man aber aus diesem Verhalten geschlossen hat, dass Geräthe aus Zinn zur Bereitung und zum Aufbewahren von Speisen gefahrlos sind, so ist dagegen einzuwenden, dass einmal selbst reines Zinn ebenso wenig indifferent gegen selbst verdünnte organische Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure), als gegen

Salze wie Chlornatrium, Chlorammonium ist, dann aber, dass, wie schon früher bemerkt, zur Anfertigung solcher Geräthe, die für den häuslichen Gebrauch bestimmt sind, kein chemisch reines Zinn benutzt wird, sondern meistens Legirungen von Zinn mit Blei.

Die Frage, inwieweit derartige Legirungen gegen chemische Einflüsse empfindlich sind, ist in neuerer Zeit mehrmals ins Auge gefasst. Ich halte bei dem sanitätspolizeilichen Interesse, welches die Frage hat, es nicht für überflüssig, einige Resultate der neueren Untersuchungen in der Kürze zusammenzustellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die Ansicht, welche eine Zeit lang Platz gegriffen hatte, dass nämlich Blei aus wässrigen Lösungen seiner Salze durch Zinn metallisch gefällt werde[1]), falsch ist. Pleischl's hierauf gerichtete Versuche[2]) haben gerade im Gegentheil bewiesen, dass Zinn aus seinen Salzlösungen durch Blei vollständig niedergeschlagen werde. Mit dieser letzteren Beobachtung ist zugleich die Basis für die Behauptung von Proust[3]) erschüttert, nach welcher in Blei-Zinnlegirungen das Zinn ein Gelöstwerden des Bleies durch Essigsäure etc. verhindere. Dass in der That eine solche Beeinträchtigung in der Löslichkeit des Bleies nicht stattfindet, ist von Pleischl durch directe Versuche dargethan und zwar für Legirungen in den verschiedensten Zusammensetzungsverhältnissen (von 3 bis zu 75 % Blei). Sowohl in der Kälte wie in der Wärme geben dieselben an verdünnte Essigsäure von der Concentration des käuflichen Essigs Blei ab und zwar im Allgemeinen um so mehr, je bleireicher die Legirung ist.

Wenn nun, wie gesagt, nachgewiesen worden, dass Blei das Zinn aus seinen Lösungen präcipitire, so konnte andrerseits die Vermuthung entstehen, ob nicht vielleicht die Gegenwart des Bleies ein Gelöstwerden des Zinns verhindern könne. Indessen auch diese Annahme erwies sich als unrichtig. Neben Blei geht unter obigen Bedingungen auch stets Zinn in Auflösung.

Was hier von Zinngeräthen gesagt, gilt ebenso auch von solchen Kupfer- oder Eisengefässen, die verzinnt sind. Schon vor mehreren Jahren wurde darauf hingewiesen, dass das zu letzterem Zweck benutzte Zinn oft sehr viel Blei (30 %) und Zink (25 %) halte.

Wenn oben gesagt worden, dass im Allgemeinen die Blei-Zinn-Legirungen an verdünnte Säuren um so mehr Blei abgeben, je grösser ihr Gehalt an diesem Metall ist, so muss dies doch dahin beschränkt werden, dass nicht die bleiärmste Legirung zugleich die am wenigsten angreifbare sei. Es scheinen gewisse Zahlen-Verhältnisse vorzukommen, in denen dargestellt, die Legirungen besonders widerstandsfähig gegen lösende Agentien sich erweisen, mehr als andere an Blei ärmere oder reichere Verbindungen.

Ueber das Verhalten gegen die oben erwähnten Salzlösungen kann vorläufig soviel gesagt werden, dass die einzelnen Legirungen in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen diese sich meistens ähnlich wie gegen die Säuren verhalten, dass indessen die Löslichkeit in den Solutionen der für die Praxis besonders beachtenswerthen Salze geringer, als die in den oben genannten Säuren genannt werden kann. Ob auch gerbsäurehaltige organische Substanzen Zinn zu lösen vermögen, wie das von einer Seite behauptet, von der anderen bestritten worden, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

Das Zinnchlorür kommt wasserhaltig im Handel vor und führt den Namen „Zinnsalz". Es bildet nadelförmige Krystalle (monoklinisch), giebt bei 100° den grössten Theil des Wassers ab, erfährt dabei aber auch eine Zersetzung, die sich durch Entweichen von Salzsäure zu erkennen giebt. Es löst sich in wenig Wasser

---

[1]) Vergl. u. A. Regnault-Strecker, „Lehrbuch der Chemie". 1858. B. 1, p. 530.
[2]) Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissensch. Mathemath. naturw. Abtheilung. B. 43, p. 555.
[3]) Gehlen's Allgem. Journ. f. Chemie. B. 3, p. 146.
[4]) Dingler's polyt. Journ. B. 163, p. 158.

zu sauer reagirender Solution. Mehr Wasser führt Zersetzung herbei, bei der weisses Oxychlorür fällt. Die wässrige Lösung absorbirt aus der Luft allmählig Sauerstoff und es entsteht dann ein Niederschlag von Oxychlorid. Mit wenig Salzsäure versetzt, hält sich die Lösung besser. Das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Schwefelwasserstoff und Wasserstoff in Status nascendi, auch gegen Cyankalium und gegen Salpetersäure ist bereits besprochen. Ebenso seine reducirende Eigenschaft und die Reactionen gegen Quecksilberchlorid und Goldchlorid etc., die in jener ihre Erklärung finden. Von sonstigen Reactionen sind folgende beachtenswerth:

Kali und Natron fällen weisses Hydrat und lösen dasselbe wieder, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden. Kohlensaure Alkalien, auch kohlensaurer Baryt, ebenso Ammoniak fällen ebenfalls Oxydulhydrat, lösen dasselbe aber nicht wieder.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen gelatinösen Niederschlag.

Jodkalium giebt gelblich käsigen Niederschlag, der bald roth wird.

Cyankalium fällt weiss, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Salpetersaures Silberoxyd fällt Chlorsilber.

§. 64. Die quantitative Bestimmung des Zinns kann so ausgeführt werden, dass man das Zinn, nachdem man durch Verpuffen mit Salpeter alle organischen Stoffe fortgeschafft, später die Salpetersäure entfernt hat, als Schwefelzinn fällt und dieses durch ganz vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel bei Luftzutritt zu Zinnoxyd umwandelt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, wird der Rückstand stärker erhitzt, auch wohl, um die etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak gemengt und bis zur Verflüchtigung dieses erwärmt. Der hinterbleibende Rückstand von Zinnoxyd enthält in 100 Theilen 78,38 Theile Zinn.

Sonstige Bestimmungsmethoden für das Zinn sind in Fresenius „Anleitung zur quantitativen Analyse“ einzusehen, die ich überhaupt ein für alle Mal als Rathgeber für die quantitative Bestimmung hierher gehöriger Stoffe empfohlen haben will.

Gold.

§. 65. Vergiftungen mit Goldpräparaten gehören zu den Seltenheiten. Der äusserst unangenehme Geschmack, den die häufiger in der Praxis vorkommenden Goldverbindungen zeigen, ist, abgesehen von sonstigen äusseren Eigenthümlichkeiten und von ihrem hohen Preise, Ursache, dass absichtliche Vergiftungen mit ihnen wohl kaum jemals vorgekommen sind. Leichter können zufällige Vergiftungen damit stattfinden, namentlich seitdem, neben der seltenen Anwendung in der Medicin (Aurum muriaticum natronatum — Landolfi's Aetzpaste), grosse Mengen von Verbindungen des Goldes in der Photographie Benutzung gefunden (Goldchlorid und unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron oder Fordos und Gélis's Goldsalz) und ebenso die Vergoldung auf galvanischem Wege mittelst gewissen Cyandoppelverbindungen immermehr diejenige im Feuer verdrängt hat.

§. 66. Ueber das Verhalten der Goldpräparate im Körper sind im Ganzen wenig befriedigende Beobachtungen gesammelt. Man kann Chlorgold und seine Doppelverbindungen zu den irritirenden Giften rechnen. Sie scheinen Albuminate zu coaguliren und es scheinen Albuminatverbindungen des Goldes zu existiren; ja selbst von der Epidermis werden bekanntlich die löslichen Goldverbindungen sehr bald gebunden, um dann allmählig reducirt zu werden. Letzterer Umstand wird an der eintretenden braunrothen oder braunvioletten Färbung erkannt, welche die mit Goldlösungen benetzte Epidermis annimmt. Auch bei innerlicher Anwendung von Chlorgold bei Hunden sah ich die Schleimhäute der Rachenhöhle, des Oesophagus und Magens intensiv braunrothe Farbe annehmen. Ich glaube, dass man bei vermutheter Vergiftung mit Goldverbindungen besonders auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen hat. Wenn nachgewiesen werden konnte, dass in diesen Schleimhäuten nicht unbeträchtliche Mengen von Gold vorhanden waren, so ist doch andrerseits beachtenswerth, dass recht bedeutende Quantitäten der Goldverbindung noch vor dem Tode durch den Harn entleert werden. Schon einige Stunden nach der Vergiftung, deren tödlicher Verlauf erst innerhalb 2—3 Tagen erfolgte, konnte man im Harn Goldreactionen nachweisen. Wie das Fordos-Gelis'sche Goldsalz im Körper wirkt, darüber liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor, ebensowenig wie mir die Frage genügend erörtert scheint, ob der Cassius'sche Goldpurpur resorbirt werde und zu den Giften zu rechnen sei, trotz der Angaben älterer Autoren wie Stahl etc. Bei den Flüssigkeiten, derer man sich zu der galvanischen Vergoldung bedient, wird sich die Wirkung der löslichen Goldsalze mit der des Cyankaliums combiniren.

§. 67. Will man bei vermutheter Vergiftung auf Gold untersuchen, so ist zunächst die Zerstörung der begleitenden organischen Stoffe mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure und zwar mit den bereits früher besprochenen Vorsichtsmassregeln auszuführen. Alle Goldverbindungen werden dabei in Goldchlorid übergeführt und als solches gelöst. Beim Kochen von wässrigen Lösungen wird Goldchlorid nicht verflüchtigt, dagegen aber wird es bei starkem Eindampfen zerlegt, indem Goldchlorür gebildet wird. Auch unter Einfluss des Lichtes oder bei Gegenwart reducirender Substanzen wird die (neutrale) Lösung des Goldchlorides allmählig zersetzt, indem hie und da gelbe, meist aber braune Niederschläge entstehen. Als reducirende Substanzen können unter den hier vorliegenden Umständen oft selbst die dem Chlor widerstehenden organischen Stoffe dienen.

§. 68. Die nicht zu sauren Lösungen des Goldchlorides geben mit Schwefelwasserstoff in der Kälte einen schwarzbraunen Niederschlag von Goldsulfid, welches in Schwefelammonium, leichter in Schwefelkalium löslich ist, aber nicht von Ammoniak und nur theilweise von Kali gelöst

wird. Aus warmen Lösungen soll Goldsulfür gefällt werden, aus siedenden nach Levot[1]) metallisches Gold.

Der Niederschlag von Goldsulfid ist in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich; die Lösung im Wasserbade abgedunstet, hinterlässt Goldchlorid, welches wiederum in Wasser aufgenommen werden und mit dem man folgende Identitätsreactionen anstellen kann:

1) Zu einem Theile der Lösung bringt man Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält. Man erhält einen purpurrothen, zuweilen auch violettbraunen oder braunrothen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist.

2) Ein anderer Theil wird mit etwas Eisenvitriollösung versetzt; die Flüssigkeit wird bei durchfallendem Lichte braunblauschillernd und setzt einen braunen Niederschlag von reducirtem Golde ab, der, mit einer Messerklinge gedrückt, Metallglanz annimmt.

3) Ein dritter Theil wird mit etwas Oxalsäurelösung gemengt, die Flüssigkeit erwärmt, wobei sie vorübergehend grünschillernd wird und gelbe Flocken von Gold fallen lässt, auch wohl an den Wandungen des Glases einen goldglänzenden Ueberzug absetzt. Ein solcher Ueberzug oder Niederschlag von metallischem Golde kann als Corpus delicti eingeliefert werden.

4) Aetzkali fällt beim Erwärmen braungelbes Goldoxyd. Aetzammoniak röthliches Knallgold, welches, getrocknet, durch Stoss explodirt.

Hat sich in der ersten Lösung nach der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bereits freiwillig ein brauner oder gelber Niederschlag gebildet, so kann dieser natürlich in Königswasser gelöst, das Chlorgold von überschüssiger Säure befreiet, wieder gelöst und die Lösung zu diesen Versuchen angewendet werden. Will man das Fällen mit Schwefelwasserstoff umgehen, so möchte ich vorschlagen, die nach der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure resultirende Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Oxalsäure zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zu schwachem Glühen zu erhitzen und den Glührückstand, nachdem er erkaltet ist, mit Wasser auszulaugen. Metallisches Gold bleibt hiebei ungelöst. Dasselbe muss, in Königswasser gelöst, wiederum die oben angedeuteten Reactionen geben.

§. 69. Soll zu gleicher Zeit eine Quantitätsbestimmung des vorhandenen Goldes angestellt werden, so wägt man den Rückstand von metallischem Golde, oder, falls man die Gegenwart fremder Stoffe in demselben fürchtet, so fällt man aus dem aus ihm dargestellten Goldchloride, entweder mit Eisenvitriol oder mit Oxalsäure, wiederum metallisches Gold und wägt dieses.

§. 70. Will man in Flüssigkeiten, die zur galvanischen Vergoldung dienen, Gold nachweisen, so hat man sich daran zu erinnern, dass in diesen die Reactionen des Goldes durch die vorhandenen Cyanverbindungen verhindert werden. Man muss deshalb letztere erst zerlegen, was durch

[1]) Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 30, p. 355.

Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure geschieht. Die Zersetzung wird an einem Orte vorgenommen, an dem die sich entwickelnde Blausäure keinen Schaden anrichten kann. Das Erwärmen wird solange fortgesetzt, als noch Blausäuregeruch wahrgenommen wird. In den meisten Fällen wird bei dieser Gelegenheit die Goldverbindung reducirt und alles Gold im regulinischem Zustande abgeschieden. Geschieht dies nicht freiwillig, so kann man die Abscheidung leicht durch einige Körnchen Oxalsäure, die man in die Flüssigkeit wirft, bewerkstelligen. Ist bei dieser Gelegenheit Silber zugleich anwesend (wie das wohl in den meisten Fällen so sein wird), so fällt auch dieses regulinisch. Soll deshalb eine Mengenbestimmung des Goldes vorgenommen werden, so ist der Goldrückstand mit reiner Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure (in der Wärme) zu behandeln, um das Silber zu entfernen und erst, nachdem dieses geschehen, zu trocknen und zu wägen.

Auch auf electrolytischem Wege könnte natürlich das Gold aus solchen Lösungen abgeschieden werden, eventuell in Gemeinschaft mit Silber.

Ueber die sonstigen Eigenschaften des Goldes und seiner Verbindungen ist einzusehen Otto's „Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie". Aufl. 3. B. II., Abth. 3, p. 882.

§. **71.** Auf eine Besprechung der verschiedenen Platinmetalle und ihrer Verbindungen hier einzugehen, halte ich nicht für nöthig, da sie dem Publicum weniger bekannt und theilweise kaum zugänglich sind, auch ihre analytischen wie toxicologischen Eigenthümlichkeiten bisher wenig untersucht worden sind. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins, sowie vom Titan.

Quecksilber.

§. **72.** Nach dem Arsen ist wohl kaum ein Metall vorhanden, dessen Verbindungen so oft als die des Quecksilbers zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Veranlassung gegeben. Die Anwendung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Quecksilberpräparaten als Medicamente, die Verwendung enormer Mengen von Quecksilber und Verbindungen desselben zu technischen Zwecken, endlich die allgemein verbreitete Bekanntschaft mit den schädlichen Eigenthümlichkeiten geben für den erst bezeichneten Umstand genügende Erklärung.

§. **73.** Für uns haben ausser dem metallischen Quecksilber noch besonders folgende Mercurialia Bedeutung: Quecksilberchlorid (Hydrargyrum muriaticum oder chloratum corrosivum, oder Mercurius corrosivus, Hydrargyrum bichloratum, Sublimat, Aetzsublimat etc.), eins der am häufigsten angewendeten Quecksilberpräparate und eine der am energischsten wirkenden Verbindungen. Quecksilberchlorür (Hydrargyrum muriaticum oder chloratum mite, Calomel). Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum, H. praecipitatum rubrum etc.). Nur als Medicament ge-

brauchte Verbindungen sind der schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipitat (Mercurius solubilis Hahnemanni), der weisse Quecksilberpräcipitat (Hydrargyrum amidato-bichloratum, Mercurius praecipitatus albus), das Quecksilberjodid und Jodür (Hydrargyrum jodatum rubrum und flavum), das Cyanquecksilber, das salpetersaure Oxyd- und Oxydulsalz (auch Unguentum Hydrarg. citrinum etc.). Endlich sind hier noch die Schwefelverbindungen des Quecksilbers, der Zinnober und das schwarze Schwefelquecksilber (auch das Hydrargyrum sulfurato-stibiatum) beachtenswerth, da dieselben, wenn sie auch vielleicht ihrer Schwerlöslichkeit halber kaum als Gifte bezeichnet werden dürfen, recht wohl bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung gefunden werden könnten. (Mit Quecksilbersalzen bereitete Anilinfarben sind hier ebenfalls in Betracht zu ziehen.) Sehr giftig scheint auch das zum Füllen der Zündhütchen benutzte Knallquecksilber und namentlich das Quecksilbermethyl zu sein. Mit letzterem sind kürzlich in England zwei Vergiftungen beobachtet worden [1]).

§. 74. Die Art, wie die Quecksilberpräparate auf den Körper wirken, ist je nach ihrer Beschaffenheit verschieden, namentlich ist der Grad der Löslichkeit derselben dabei von Einfluss. Während das lösliche Quecksilberchlorid, die löslichen salpetersauren Salze des Quecksilbers, die übrigens mit Chlornatrium sich in Quecksilberchlorid oder Chlorür und salpetersaures Natron umsetzen, auch das in sauren Flüssigkeiten lösliche Quecksilberoxyd etc. ziemlich schnell zur Wirkung gelangen und selbst tödliche Einflüsse in kurzer Zeit ausüben, dauert es bei innerlicher Anwendung metallischen Quecksilbers (Blue pils, Hydrarg. cum creta etc.) sowohl, als bei äusserlicher Application desselben (Unguentum hydrargyri cinereum) wenigstens bei manchen Individuen ziemlich lange, bis ein nachtheiliger Einfluss sich geltend macht [2]). Auch beim Calomel treten selbst nach Gebrauch grösserer Dosen bei den meisten Individuen (namentlich bei Kindern) die üblen Wirkungen ziemlich langsam ein. Dass alle diese Stoffe, wenigstens theilweise zur Resorption gelangen, kann nicht geläugnet werden. Die Form, in der dies geschieht, ist wahrscheinlich bei allen die gleiche, indessen sind in Betreff dieser Frage keine dieselben erschöpfenden Thatsachen bekannt. Dass übrigens bei der Resorption, bei der Ueberführung der Mercurialien ins Blut [3]) u. s. w. die Albuminate, wahrscheinlich auch überall die Chloride, eine thätige Rolle übernehmen, ist höchst wahrscheinlich. Für Aetzsublimat und die salpetersauren Salze des Quecksilbers ist bekannt, dass sie Eiweiss coaguliren und mehrere

[1]) Wiener medic. Wochenschr. Jahrg. 1866.

[2]) Flüssiges Quecksilber wird bekanntlich hie und da bei Volvulus u. dgl. in Dosen von mehreren Unzen auf einmal, und scheinbar ohne üblen Erfolg, innerlich gereicht.

[3]) Ueber die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Blut vergl. von neueren Arbeiten Polotebnow's Aufs. in Virchow's Arch. f. path. Anat. B. 31, p. 35.

Albuminatverbindungen derselben sind nachgewiesen worden. Gerade bei Vergiftungen mit diesen letzteren Substanzen zeigt sich denn auch durchgängig eine mehr oder minder tief gehende Veränderung der Schleimhäute, welche in directe Berührung mit ihnen gelangten. Aeusserst heftige Schmerzen im Unterleibe, starkes Erbrechen oft schleimiger und blutiger Massen, dem meist bald blutige Stühle folgen, sind die ersten Symptome dieser Veränderungen, während bei langsamerem Verlaufe der Krankheit Entzündung der Mundschleimhaut, heftige Salivation etc. nicht ausbleibt. Bei der Section findet sich die Schleimhaut des Darmtractus im Zustande starker Hyperämie und Entzündung (selbst wenn Sublimat subcutan angewendet worden), oft brandig, und auch die Schleimhäute der Luft- und Harnwege sieht man entzündet [1]). Aehnliches geschieht bei der Anwendung von Quecksilberoxyd und der Jodverbindungen, nur dass sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in Wasser die Wirkung noch mehr auf einzelne Stellen des Darmtractus, an denen sie gerade Gelegenheit haben, sich anzulagern, localisirt. Aehnliches kann im Allgemeinen auch wohl vom Calomel gelten, nur dass dieses Präparat sicher weit langsamer und schwerer gelöst wird und deshalb der Effect nur in den seltensten Fällen ein so heftiger wird, als bei den vorigen. Gerade aber bei diesem letzteren Präparate sehen wir nun diejenigen Erscheinungen eintreten, die wir als secundäre betrachten können, die auch bei äusserlicher und innerlicher Anwendung des metallischen Quecksilbers und seiner sonstigen schwer löslichen Verbindungen (mit Ausnahme der Sulfurete) beobachtet werden. Unangenehmer Metallgeschmack zeigt sich, dem bald die Veränderungen in der Mundhöhle folgen, welche mit dem sogenannten Mercurialspeichelflusse in Verbindung stehen. Beim Calomel findet sich dann meistens auch vermehrte Gallensecretion und auch vermehrte Abscheidung durch den Pankreas und die Schilddrüsen ist wahrscheinlich. Der abgeschiedene Speichel führt meistens Quecksilber (auch nach subcutaner Anwendung von Sublimat — Saikowsky), auch für die Secrete der Galle und der letztgenannten Organe, ferner für die Hautabsonderungen ist Quecksilbergehalt nicht unwahrscheinlich. Dass sich bei Personen, welche an chronischer Quecksilbervergiftung gestorben, regulinisches Quecksilber in den Knochen finden könne, darüber liegen mehrere Beobachtungen vor [2]). Diese letzteren Dinge sprechen für die Annahme eines Ueberganges von Quecksilberverbindungen ins Blut. Die Veränderungen, welche bei dieser Gelegenheit das Blut erfährt, sind mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen, bisher aber noch nicht ganz genügend erforscht. Eine theilweise Abschei-

---

[1]) Wenn man versucht sein möchte, ohne Weiteres die giftigen Wirkungen des Quecksilberchlorides auf die chemischen Veränderungen zurück zu führen, die unter Einfluss desselben mit den Albuminaten vorgehen, so ist doch nicht zu läugnen, dass auch beim Quecksilberchloride wie beim Arsen eine Gewöhnung an das Gift geschehen kann (Opiumesser im Oriente etc.).

[2]) Hufeland Journal f. pr. Heilkunde, B. 51, p. 117. — Virchow Arch. f. path. Anat., B. 18, p. 364.

dung des Quecksilbers durch den (häufig zuckerhaltigen) Harn lässt sich nachweisen [1]), wenn auch wohl sicher ein grösserer Theil des Giftes mit den Fäces und zwar als Schwefelquecksilber entleert wird.

Bei den Jod- und Cyanverbindungen [2]), auch den neuerdings als Heilmittel eingeführten arsenhaltigen Präparaten des Quecksilbers (Solutio Donavani etc.) combinirt sich natürlich, mehr oder minder leicht bemerklich, die Wirkung des letzteren mit der des begleitenden Stoffes.

Ganz besondere Beachtung verdienen auch diejenigen Vergiftungen, bei denen das Quecksilber durch die Athmungswerkzeuge in den Körper gelangt. Es sind hier zunächst zu nennen Räucherungen, welche mit Quecksilberverbindungen, namentlich mit Zinnober, in der Absicht, Krankheiten zu heilen, vorgenommen werden. So wenig eine Störung der Körperfunctionen befürchtet zu werden braucht bei innerlicher Anwendung von Zinnober (oder auch schwarzem Schwefelquecksilber), so sehr sind doch üble Folgen von der erstbezeichneten Anwendungsart zu erwarten. Da die Sulfurete des Quecksilbers an der Luft zu schwefliger Säure und Quecksilber zerlegt werden, da gerade letzteres im Dampfzustande in die Luftwege gelangt, und sich hier meistens in sehr fein vertheiltem Zustande ablagert, so sind natürlich alle die Resultate zu erwarten, welche innerliche und äusserliche Anwendung desselben herbeiführt und zwar, bei der grossen Empfindlichkeit der Schleimhäute in den betreffenden Organen, in sehr hohem Masse. Wäre einmal eine Vergiftung auf diesem Wege erfolgt und der Tod bald eingetreten, so würde man in den Luftwegen wohl nicht vergeblich nach metallischem Quecksilber suchen. Hie und da wird man dasselbe zu grösseren Tröpfchen zusammengeflossen finden, die in vielen Fällen als Kern kleiner, den Miliartuberkeln ähnlicher, weisslicher Knötchen erkannt werden [3]). Auch stellenweise Hepatisation der Lungengewebe soll sich dann nachweisen lassen. Bei langsamerem Verlaufe der Krankheit finden sich nun auch die sonstigen secundären Uebelstände einer Quecksilbervergiftung — Speichelfluss etc. ein. Dort, wo grössere Mengen von Zinnober in anderer Absicht erhitzt werden, beim Gebrauch von mit Zinnober gefärbten Wachskerzen, in Räumen, in denen viel Siegellack verbraucht wird (Poststuben etc.), stellen sich ebenfalls bei den längere Zeit solchen Einflüssen ausgesetzten Personen Uebelstände heraus [4]). Von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend ist auch die sanitätspolizeiliche Beur-

---

[1]) Schneider i. d. Verh. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Math. naturw. Abthl. B. 40, p. 239. Ferner Saikowsky in Virchow's Arch. f. path. Anat. Jahrg. 1866.

[2]) Ueber einen beabsichtigten Selbstmord mit Cyanquecksilber und die dabei beobachteten Symptome siehe Mohs' Mittheilungen im Arch. f. path. Anat. B. 31, p. 117.

[3]) Vergl. Bärensprung im Journal f. pract. Chem. B. 50, p. 21.

[4]) Da übrigens gerade dort, wo viel Siegellack verbraucht wird, meistens schlechtere, mit Mennige gefärbte Sorten angewendet werden, ist ein nachtheiliger Einfluss gewiss nicht immer als chronische Quecksilbervergiftung, sondern auch theilweise als durch Bleiinhalation entstanden, aufzufassen.

theilung von solchen technischen Etablissements anzustellen, in denen die Abscheidung edler Metalle, des Goldes und Silbers mittelst Quecksilber bewerkstelligt wird [1]) (Spiegelfabriken).

Endlich ist vom Standpunkte der Sanitätspolizei aus auch noch daran zu erinnern, dass Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist. In Räumen, in denen Quecksilber verschüttet worden und in den Fugen des Fussbodens sich vertheilt hat, sieht man nicht selten bei den Bewohnern mehr oder minder deutlich ausgesprochene Symptome von Quecksilbervergiftung auftreten (Arbeitsräume von Mechanikern etc.). Ueber Quecksilberdämpfe in Räumen, in denen Patienten verweilen, die eine Mercurialcur durchmachen, und den Einfluss solcher Dämpfe vergl. die Ansichten Kirchgässner's [2]).

§. 75. Aus dem Vorhergesagten ist ersichtlich, dass bei vermutheter Quecksilbervergiftung der Chemiker besondere Aufmerksamkeit auf Erbrochenes und Faeces, auf Harn, auch auf den Speichel zu richten hat. Ist ein tödlicher Ausgang erfolgt, so wird man ausser dem Inhalte und den Wandungen des Darmtractus auch Leber, Galle, Pancreas, Lunge und Blut zu prüfen haben.

§. 76. In längere Zeit beerdigten Leichen wird sich, bei wirklich erfolgter Quecksilbervergiftung, wohl ziemlich sicher das Gift noch erwarten lassen. Die Befürchtungen, dass hier das Quecksilber später zufällig in den Cadaver gelangt sei, sind weit geringer als beim Arsen. Eine Mumification nach Sublimatvergiftung ist nicht beobachtet worden.

§. 77. Zur Trennung des Quecksilbers von organischen Substanzen würde zunächst ebenfalls die Zerstörung der letzteren mittelst chlorsaurem-Kali und Salzsäure zu empfehlen sein. Wir können sicher sein, dass wenigstens diejenigen Verbindungen des Quecksilbers, die der thierische Körper zu resorbiren vermag, auf diesem Wege gelöst werden. Selbst das frisch gefällte schwarze Schwefelquecksilber löst sich unter solchen Umständen. Grössere Mengen von Zinnober dürften theilweise Widerstand leisten, jedenfalls würden sich diese schon durch ihre Farbe in dem abfiltrirten Rückstande zu erkennen geben. Ich glaube, dass dieser Umstand gerade Angesichts der Erfahrung, dass Zinnober nicht giftig ist, als ein günstiger bezeichnet werden darf. Uebrigens erhielt ich bei mehreren Versuchen mit Zinnober immer wenigstens soviel Quecksilber in Lösung, dass Schwefelwasserstoff das Filtrat intensiv schwarz färbte und reichlichen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber gab.

---

[1]) Vergl. Overbeck in Virchow's Arch. f. path. Anat. B. 22, p. 419. — Es sind in der That ganz ausserordentlich grosse Mengen von Quecksilber, die auf solche Weise verflüchtigt werden. Wenn man die jährliche Production von Quecksilber auf der Erde für die letzten Jahre zu 61,000 Centner veranschlägt, eine Zahl, die bestimmt nicht zu hoch gegriffen ist, so kann man rechnen, dass von jenem Quantum mindestens 51,000 Centner bei der Extraction des Goldes und Silbers und zur Fabrikation von Zinnober verbraucht werden.

[2]) Arch. f. path. Anat. B. 32, p. 149.

Die Ausführung des Versuches mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erfordert beim Quecksilber ausser den früher mitgetheilten keine besonderen Vorsichtsmassregeln. Das Quecksilber gelangt als Chlorid in Lösung, ist diese nicht zu concentrirt, so wird sie auch nach dem Erkalten kein Quecksilberchlorid absetzen (namentlich weil dieses mit dem vorhandenen Chlorkalium eine ziemlich leicht lösliche Doppelverbindung eingeht). Beim nothwendigen Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade wird sich kaum Quecksilberchlorid verflüchtigen, selbst wenn man bis fast zur Trockne verdunstet. Wenn man vorgeschlagen, aus der zur Trockne verdunsteten Lösung das Quecksilberchlorid mittelst Aether auszuziehen, so ist dies unzulässig, weil es nicht als reines Chlorid, sondern in Doppelverbindungen mit Alkalichloriden vorliegt, die in Aether unlöslich sind. Auch ein Ausziehen mit Alkohol ist nicht rathsam.

Sollte man eine Vergiftung mit einer Jodverbindung des Quecksilbers erwarten, so kann man die Zerstörung in einer Retorte ausführen. In der kalt gehaltenen Vorlage würde sich das Jod als Chlorjod neben freiem Chlor, Salzsäure, Wasser u. s. w. vorfinden. In dem durch Kali neutralisirten Inhalt der Vorlage kann man dann das Jod als jodsaures Kali erwarten, welches nach dem Eindampfen und darauf folgendem Glühen zu Jodkalium umgewandelt wird [1]). (Weitere Nachweisung des Jodes siehe §. 546.)

Alle diejenigen der früher beschriebenen Zerstörungsmethoden organischer Substanzen, bei denen ein Verpuffen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen vorkommt, sind zu vermeiden, da unter diesen Umständen die Quecksilberverbindungen zersetzt werden, Quecksilber sich verflüchtigt [2]).

§. 78. Hat man mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so wird bei späterer Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber präcipitirt. Bevor der schwarze Niederschlag entsteht, sieht man die Flüssigkeit weiss, dann gelb werden (Sulfochloride) und erst später den schwarzen Niederschlag auftreten. Nach Schneider fällt Schwefelwasserstoff noch 0,02 Gramm Sublimat aus 4000 CC. Lösung, wenn auch erst nach einigem Stehen. Der Niederschlag bildet sich früher als der Arsenniederschlag.

Der Niederschlag des Quecksilbers muss vollständig ausgewaschen werden, um ihn von den Chloriden der Mutterlauge zu trennen. Er ist dann in Ammoniak und der Lösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich (Trennung von Arsen). In Schwefelammonium, namentlich warmem und überschüssigen Schwefel enthaltendem, löst er sich nur spurweise (Trennung

---

[1]) Ueber die Untersuchung des Cyanquecksilbers siehe das Nähere bei Gelegenheit des Cyans.

[2]) Ueber die forensisch chemische Nachweisung des Quecksilbers ist als besonders wichtig einzusehen Schneider's Abhandlung in den Sitzungsberichten der mathem. u. naturwissensch. Klasse der Wiener Academie der Wissensch. B. 40, p. 239.

von Antimon, Zinn, Gold)[1]), in Schwefelkalium und Schwefelnatrium dagegen leichter[2]). Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst den gut ausgewaschenen Niederschlag nicht und dadurch kann er von Schwefelsilber, Schwefelblei, von Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfuret u. s. w. getrennt werden; concentrirte Salzsäure löst beim Eindampfen, wenn auch schwierig. Leicht löslich ist das Schwefelquecksilber in Königswasser.

§. 79. Der Rückstand von der zur Trockne verdunsteten Lösung in Salzsäure oder Königswasser wird unter Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzsäure in Wasser aufgenommen (um etwa vorhandenes basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd in Lösung zu bringen). Die Lösung giebt im Marsh'schen Apparate regulinisches Quecksilber im fein vertheilten Zustande, aber keine flüchtige Quecksilberverbindung und also auch keine Gelegenheit zu einer Verwechslung mit Arsen oder Antimon[3]). Die Lösung des Chlorides kann zu folgenden Proben angewendet werden:

1) Zu einer kleinen Menge derselben wird ein Tropfen von einer Zinnchlorürlösung gebracht. Anfangs weisser Niederschlag, spätere Reduction zu grauem Quecksilber. Overbeck konnte noch bei 40,000facher Verdünnung Quecksilber nachweisen[4]), Schneider bei 50,000facher.

2) In eine kleine Menge derselben, die nicht zu sauer sein darf, wird ein blanker Kupferstreifen gebracht, dessen oberes Ende man um eine Zinkstange gewickelt hat. Nach kurzer Zeit findet man das Kupfer weiss verquickt. Trocknet man vorsichtig und erhitzt dann den Kupferstreifen in einem Glasröhrchen, so setzt sich an den Wandungen desselben Quecksilber in kleinen Kügelchen ab (meist nicht als continuirlicher Beschlag). Ein solches Röhrchen mit dem Quecksilberbeschlag wird neben einer Probe des Schwefelwasserstoffniederschlages als Corpus delicti eingeliefert. Auch der Niederschlag, den Zinnchlorür (nach 1) giebt, kann getrocknet und dann in einem solchen Röhrchen erhitzt werden, wobei sich ebenfalls der Quecksilberanflug zeigen muss. Endlich kann man einen solchen Anflug auch direct aus dem präcipitirten und später getrockneten Schwefelquecksilber durch Erhitzen mit Cyankalium und Soda erlangen. Die Zersetzung des Schwefelquecksilbers mit Cyankalium ist eine vollständige[5]). Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonbeschlages einerseits und des Quecksilberbeschlages andererseits möge dem bereits früher Gesagten nachfolgendes hinzugefügt werden:

---

[1]) Vergl. u. A. Claus i. d. Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 129, p. 210, und namentlich das Referat über jenen Artikel von Fresenius, in dessen Zeitschr. f. anal. Chem. J. 3., p. 139.

[2]) Nach Weber besonders wenn kohlensaures Alkali zugegen ist.

[3]) Das im Apparat von Marsh reducirte Quecksilber derjenigen Portion, die man auf Arsen und Antimon geprüft hat, kann später vom Zink durch Abschlemmen oder vorsichtiges Erhitzen getrennt und weiter untersucht werden.

[4]) Archiv der Pharm., B. 109, p. 9. — Virchow's Archiv a. a. O.

[5]) Vergl. H. Rose's Mittheil. in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., J. 2, p. 2.

Eine kleine Menge desselben verflüchtigt, verbreitet keinen auffälligen Geruch.

An der Luft erhitzt, wird das Quecksilber als solches verflüchtigt, nicht oxydirt.

Lösung von unterchlorigsaurem Natron wirkt bei Abwesenheit freier Säure nicht auf Quecksilber.

Schwefelwasserstoffgas verwandelt nur oberflächlich in schwarzes Schwefelquecksilber, Schwefelammonium vollständig.

Joddämpfe verwandeln zu rothem krystallinischem Quecksilberjodid, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder roth wird. Man nimmt diesen Versuch in einer kleinen Glasröhre (vergl. §. 44 — Erkennung der arsenigen Säure) vor, in der man zunächst eine Quecksilberverbindung reducirt und dann ein Körnchen Jod erhitzt, so dass seine Dämpfe über den an den Wandungen haftenden Quecksilberbeschlag fortstreichen. Sollte das Jodid auch nach dem Erkalten gelb bleiben, so kann man durch geringe Erschütterung (Reiben mit einem Holzsplitter etc.) die Umwandlung in die rothe Modification einleiten.

Der Quecksilberbeschlag löst sich schon in verdünnter Salpetersäure, anfangs zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches erst bei längerer Einwirkung überschüssiger concentrirter Säure zu Oxydsalz wird, die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff, wenn dieses im Ueberschuss vorhanden, weder gelben noch orange, sondern schwarzen Niederschlag.

3) Statt der in 2 genannten Methode wenden Kletzinsky, Schneider, Landerer[1]) u. A. die Smithson'sche Kette an. Ein Golddrath wird spiralig mit einem Zinnstreifen (Stanniol — H. Rose nimmt Eisendrath statt Stanniol) umwunden und in die schwach angesäuerte Flüssigkeit gebracht. Quecksilber schlägt sich theils auf dem Zinn (Eisen) nieder, theils befindet es sich auf dem Golde, und wird wie oben beschrieben durch Erhitzen später von diesen getrennt. Noch besser als Gold-Zinn soll nach van der Broek[2]) und Landerer Platin und Zinn wirken, auch hier soll sich nach van der Broek auf beiden Metallen das Quecksilber finden. Overbeck erhielt noch bei 48,000facher Verdünnung Quecksilberreactionen mit der Smithson'schen Kette.

Hat man noch etwas von der obigen Quecksilberchloridlösung übrig, so kann man auch folgende Versuche anstellen, die übrigens lange nicht so genau als die vorigen sind.

4) Ein Theil mit Kali versetzt muss gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd geben, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sehr wenig löslich ist.

---

[1]) Zeitschr. des allgemeinen Oestreich. Apothekervereins. J. 2., p. 91.

[2]) Journal f. pract. Chemie. B. 86, p. 245. Van der Broek ist mit Schneider (a. a. O.) über die Erklärung des Vorganges nicht ganz einer Meinung. Vergl. hierüber Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie. J. I., p. 512.

5) Eine Probe mit Jodkalium versetzt rothen Niederschlag von Jodid, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels farblos löst.

6) Eine Probe giebt mit Aetzammoniak weissen Niederschlag von Chlorquecksilberamid.

§. **80**. Sind nur sehr geringe Mengen von Quecksilber zu erwarten, so unterlasse man das Fällen mit Schwefelwasserstoff und unterwerfe die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereitete Flüssigkeit direct der Electrolyse. Das hier vorhandene Chlorkalium ist insofern von Nutzen, als nach Versuchen Hittorf's [1]) die Doppelverbindung des Quecksilberchlorides mit jenem Salze dem electrischen Strome weit geringeren Widerstand entgegensetzt, als letzteres allein. Schneider hat bei Anwendung einer Smee'schen Säule von 6 Elementen, wenn als Anode ein 4 Centim. langes und 1 Ctm. breites Platinblech, als Kathode aber ein Golddrath von 1 Millimeter Dicke, der nach unten keulenförmig bis zu 2 Millimeter Durchmesser verdickt war, dienten, die kleinsten Mengen Quecksilber, die überhaupt nachweisbar waren, aufgefunden (0,005 Gramm Sublimat in 1500 CC. Flüssigkeit innerhalb 36 Stunden). Durchaus nothwendig ist es aber, sich nicht mit dem verquickten Zustande der Kathode, oder damit zu begnügen, dass beim spätern Erhitzen dieser in einer Glasröhre Quecksilbertröpfchen erscheinen [2]), sondern man muss sich auch überzeugen, dass die letzteren die im vorigen §. unter 2 beschriebene Reaction mit dampfförmigem Jod geben.

§. **81**. Hat man auf dem besprochenen Wege die Anwesenheit von Quecksilber dargethan, so entsteht nun die weitere Frage, ob in der That dieses die Ursache einer Vergiftung abgeben konnte. Letztere wird in den wenigsten Fällen vom Chemiker beantwortet werden können, da selbst, wenn es gelänge, so grosse Mengen von Quecksilberchlorid nach der erst besprochenen Methode abzuscheiden, dass diese sicher tödlich gewirkt hätten, immer die Frage zu beantworten bleibt, ob das Gift in der That als Quecksilberchlorid, oder in der Form eines ihm ähnlich wirkenden Präparates in das Object gelangte, oder in der Form eines milder wirkenden. Solche Fragen würden vom Chemiker nur dann gelöst werden können, wenn es gelänge, unzweideutig auf mechanischem Wege von der Substanz abzuscheiden, dies wird am ersten allerdings noch bei Calomel, Schwefelquecksilber, Jodquecksilber, auch vielleicht metallischem Quecksilber gelingen. Jedenfalls bleibt bei Entscheidung solcher Fragen die Hauptaufgabe dem Mediciner vorbehalten, der seine Argumente aus dem Verlauf der Krankheit, eventuell aus dem Sectionsbefunde schöpft.

§. **82**. Ueber die Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen, soweit dieselben nicht bereits im Voraufgehenden erörtert sind, möge hier folgendes Platz haben.

---

[1]) Poggendorff's Annalen. B. 106, p. 344.

[2]) Vergl. auch Voit „Physiol. chem. Untersuch." 1857, p. 86.

Metallisches Quecksilber ist deutlich charakterisirt durch seine silberweisse Farbe, seinen Metallglanz, durch die flüssige Form, in der es bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt und die Leichtigkeit, mit der es (bei 360° C.) zu farblosem Dampf verflüchtigt werden kann. Wenn auch zugestanden werden muss, dass etwas unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers dieses Neigung hat, sich auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft in Quecksilberoxyd zu verwandeln, so ist doch diese Neigung nur innerhalb eines geringen Temperaturintervalls vorhanden und sowohl unterhalb wie oberhalb desselben bleibt das Quecksilber regulinisch[1]); das Oxyd wird bekanntlich beim Siedepunkte des Quecksilbers in seine Bestandtheile zerlegt. Das spec. Gewicht des flüssigen Quecksilbers ist gleich 13,596. Bei 40° wird es starr.

Mit vielen Metallen geht das Quecksilber in Legirung (Amalgam), von der es bei genügend hoher Temperatur wiederum abgegeben wird, und von denen einzelne für die Technik grosse Bedeutung erlangt haben (Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel, Goldamalgam zum Vergolden und als Plomben für hohle Zähne, Amalgam mit Cadmium, Zinn, Kupfer, Silber etc. ebenfalls als Zahnplomben[2]) etc.).

Weder luftfreies noch lufthaltiges Wasser zeigt irgend welche Wirkung auf Quecksilber. Reine Salzsäure wirkt selbst in kochendem Zustande nicht darauf, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt unter Entwicklung von schwefliger Säure in Sulfat des Quecksilberoxyduls respective Quecksilberoxydes. Verdünnte Salpetersäure löst zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirterer Salpetersäure zu Oxydsalz wird. Chlor verwandelt, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, in Chlorid, wenn Quecksilber im Uebersehuss, zu Chlorür. Alkalische Laugen wirken nicht auf Quecksilber.

In den Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul (und anderen Oxydulsalzen des Quecksilbers) bringt:

Kali und Natron, auch Kalk und Baryt einen schwarzen Niederschlag von Oxydul hervor.

Ammoniak ebenfalls schwarzen Niedersehlag (Mercurius solubilis Hahnemanni).

Kohlensaures Natron oder Kali verursacht gelben, bald schwarz werdenden Niedersehlag.

Lösliche Phosphate und Chloride (auch Salzsäure) weisse Niedersehläge. Der Niedersehlag mit Chloriden (Calomel) ist ganz unlöslich in Wasser und amorph, unlöslich in Ammoniak; er soll noch bei 80,000facher Verdünnung hervortreten.

Gelbes Blutlaugensalz weissen gelatinösen Niedersehlag.

Rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niedersehlag.

Jodkalium gelbgrünen Niedersehlag.

Chromsaures Kali rothbraunen Niederschlag, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird derselbe lebhaft roth.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzen, in letzterer Flüssigkeit sehr wenig löslichen Niedersehlag.

Zinnchlorür fällt anfangs wie die übrigen löslichen Chloride, Calomel, das allmählig zu Quecksilber reducirt wird.

---

[1]) Die graue Haut, welche sich bei längerer Berührung des Quecksilbers mit Luft von gewöhnlicher Temperatur bildet, entsteht sicher vorzugsweise, wenn fremde begleitende Metalle (Blei, Wismuth etc.) vorhanden sind.

[2]) Was die Frage anbetrifft, ob solche Plomben gesundheitsgefährlich, so kann dieselbe wohl verneint werden, da erstens in ihnen nur sehr geringe Mengen Quecksilber vorhanden sind, dann aber dieselben nur verhältnissmässig geringe Oberfläche besitzen, also in gegebenen Zeiträumen nur unendlich geringe Mengen von Quecksilber abgeben würden, auch das Quecksilber meist durch die Berührung mit den fremden Metallen widerstandsfähiger gegen lösende Einflüsse wird (wenigstens bei Zinn und Cadmium). Dagegen ist der Fall denkbar, dass einmal, wo in einem gerichtlichen Falle Quecksilber nachgewiesen, die Frage aufgeworfen wird, ob dies nicht einer verschluckten Plombe entstamme. Es müssten dann auch noch die anderen Bestandtheile der Plombe nachweisbar sein.

Kupfer in die Lösung gebracht, überkleidet sich mit grauer Schicht von reguliniseliem Quecksilber (siehe früher §. 42 unter „Methode von Reinsch“ und §. 79. 2. Wenn man ursprünglich die Fällung mit Kupfer in dem einfachen Salzsäureauszuge des fraglichen Objectes anstellen liess, so ist das für viele Fälle unzulässig. Ich stimme Hanemann vollkommen bei, wenn er behauptet, dass Salzsäure allein gar nicht alles in organischer Substanz gebundene Quecksilber in Lösung führt und ich bin auch der Ueberzeugung, dass in der Lösung vorhandene organische Stoffe die Abscheidung des Quecksilbers hindern können).

Alle Oxydulverbindungen, im trockenen Zustande mit Cyankalium im Glasröhrchen erhitzt, geben Quecksilberbeschlag. (Auch mit Soda oder Kalk erhitzt, geben sie diese Reaction.)

Das salpetersaure Quecksilberoxyd und die sonstig löslichen Verbindungen des Quecksilberoxydes (Quecksilberchlorid etc.) geben ausser den in §. 79 angezeigten noch folgende Reactionen.

Mit kohlensauren oder sauren kohlensauren Alkalien entsteht ein rothbrauner Niederschlag. (In Quecksilberchloridlösungen mit sauren kohlensauren Alkalien ein weisser Niederschlag, in Lösungen von Cyanid entsteht kein Niederschlag.)

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak geben weissen (in Cyanidlösungen keinen) Niederschlag (Hydrargyrum praecipitatum album).

Lösliche Phosphate und Oxalsäure fällen weisse Niederschläge (die aber in einer Quecksilberchloridlösung nicht entstehen).

Salzsäure und Chloride geben keinen Niederschlag.

Gelbes Blutlaugensalz weissen gelatinösen Niederschlag, bald blau werdend.

Rothes Blutlaugensalz gelben Niederschlag (entsteht in einer Quecksilberchloridlösung nicht).

Chromsaures Kali giebt rothen Niederschlag.

Kupfer und Zinnchlorür wirken analog, wie beim Oxydul (d. h. letzteres fällt zunächst weisses Chlorür, dann Quecksilber).

Gegen Cyankalium verhalten sie sich den Oxydulverbindungen analog. Beim Erhitzen mit demselben werden auch Quecksilbersulfid und Jodid völlig reducirt, was beim Erhitzen mit Soda oder Kalk nicht der Fall ist.

Die mechanischen Gemenge, in denen fein vertheiltes Quecksilber vorhanden (Ungt. Hydrargyri cin., Blue pils etc.), lassen unter dem Mikroskop dieses an seiner Kügelchenform erkennen.

Queeksilberoxyd kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor, einer rothen (Hydrargyrum oxydatum oder praecipitatum rubrum), auf trockenem Wege dargestellten, und einer gelben durch Präcipitation gewonnenen. Beide sind in Wasser sehr schwer löslich, aber nicht ganz unlöslich. Beim Erhitzen für sich werden sie dunkler, beim Erkalten nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Stärkere Hitze zerlegt sie in Quecksilber und Sauerstoff, auch am Lichte werden sie (namentlich schnell das gelbe) partiell zerlegt. In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen sich beide verschieden. Gelbes Oxyd wird von den meisten Säuren weit leichter gelöst als rothes; ganz besonders auffällig ist die Leichtlöslichkeit des ersteren in wässeriger Phosphorsäure, Essigsäure etc. Oxalsäure verwandelt das gelbe Oxyd sofort in weisses Oxalat, das rothe nicht und eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit gelbem Oxyd beim Erhitzen schwarzes Oxychlorid, während rothes Oxyd unverändert bleibt.

Das Queeksilberoxydul ist schwarz, es wird am Lichte und in der Wärme leicht zu Oxyd und metallischem Quecksilber zerlegt. Das schwarze Hahnemann'sche Queeksilberpräcipitat entlässt beim Erwärmen Ammoniak.

Queeksilbersulfid kommt krystallinisch (Rhomboëder, meist aber nur strahlig krystallinisch) als Zinnober vor, es besitzt schön rothe Farbe und grosse Widerstandsfähigkeit gegen lösende Substanzen. Ausserdem ist eine amorphe schwarze Modification, die etwas weniger Widerstand gegen lösende Stoffe leistet,

vorhanden[1]). Das rothe Sulfid ist bei Abschluss der Luft, nachdem es vorübergehend eine fast schwarze Farbe angenommen, unverändert flüchtig; das schwarze wird unter ähnlichen Bedingungen erhitzt, ebenfalls verflüchtigt, nimmt aber bei der späteren Condensation krystallinische Form an. Beide werden beim Erhitzen an der Luft zu Quecksilber und schwefliger Säure zerlegt. Cyankalium reducirt sie, wie bereits gesagt, vollständig. Das beste Lösungsmittel für beide Sulfide ist Königswasser, in dem sich das schwarze leichter als das rothe löst. In der Lösung findet sich Schwefelsäure. Auch Schwefelnatrium löst sie. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak wird Zinnober sofort schwarz, was zur Unterscheidung von anderen rothen Mineralfarben dienen kann. Die sonstigen Reactionen des Schwefelquecksilbers sind bereits im Voraufgegangenen erörtert worden (§. 78).

Quecksilberchlorür (Calomel) kommt ebenfalls in zwei verschiedenen Zuständen, in krystallinischer (rhombische Prismen) und in amorpher Form vor. Beide sind weiss oder blassgelblich, das krystallisirte giebt, geritzt, gelblichen Strich. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich; in der Hitze unverändert flüchtig zu farblosem Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Unter Einfluss des Lichtes werden beide allmählig reducirt. Cyankalium, auch Soda, Kalk etc. reduciren sie. In verdünnten Säuren sind sie schwer löslich, concentrirte kochende Salzsäure, auch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure löst, erstere indessen nur theilweise, indem zugleich Quecksilber abgeschieden wird. Die hier entstehenden Lösungen enthalten eine dem Oxyde analoge Verbindung. Auch einige Salzlösungen zersetzen mit der Zeit in ähnlicher Weise (selbst Kochsalz). Chlor wandelt in lösliches Chlorid um, Jod und Brom wirken ebenfalls so ein, dass eine dem Oxyde correspondirende Verbindung entsteht. Lösungen von Alkalihydraten und Alkalicarbonaten, Kalk- und Barytwasser verwandeln in schwarzes Oxydul. Ammoniak liefert schwarzes unlösliches Quecksilberchlorür-Ammoniak.

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) ist farblos krystallinisch (rhombische Prismen) und giebt farblosen Strich. Es schmilzt gegen 265° C. und siedet bei 293°, indem es unverändert sublimirt. Es ist in Wasser (in warmem weit leichter als in kaltem), in Alkohol und Aether löslich. Gegenwart von Chlorammonium und Alkalimetallchloriden macht es in Wasser leichter löslich (weil Doppelchloride entstehen). Beim Verdunsten wässeriger Lösungen verflüchtigen sich nur Spuren des Chlorides. Die wässerige Lösung reagirt sauer, sie erleidet bei längerem Aufbewahren am Lichte Zersetzung zu Chlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Wegen der fäulnisshemmenden Wirkung des Chlorides wird dasselbe in durchaus tadelswerther Weise der Tinte zugesetzt. Eisenbahnschwellen, mit Sublimatlösung getränkt, später als Brennmaterial verbraucht, haben bereits einige Male Schaden gebracht. — Salpetersaures Silberoxyd zerlegt Quecksilberchloridlösung, indem Chlorsilber fällt. Die sonstigen Reactionen einer Lösung gehen aus dem vorher Gesagten hervor. Das Hydrargyrum praecipitatum album der Pharmacopöen hat je nach der Bereitung etwas verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet ein in der Wärme unschmelzbares und ein schmelzbares Präcipitat. Beide sind übrigens in Wasser schwer löslich, werden aber von demselben allmählig zersetzt. Beim Erhitzen werden sie partiell zerlegt, wobei u. a. auch Ammoniakdämpfe entwickelt werden. Deutlicher noch kann Ammoniak nachgewiesen werden, wenn man mit Kali oder Kalk erhitzt, wobei zugleich Quecksilber verflüchtigt wird. Säuren (Salz-Salpetersäure) lösen. Kali- und Natronlauge zerlegen nicht zu reinem Oxyd,

[1]) Das in der Medicin angewendete sogenannte schwarze Schwefelquecksilber wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit überschüssigem Schwefelblumen bereitet; es ist in ihm aus diesem Grunde überschüssiger Schwefel nachweisbar. Das Präparat kann als aus Kügelchen von Schwefelblumen bestehend angesehen werden, die auf ihrer Oberfläche mit einer Schicht Schwefelquecksilber überkleidet sind. Das Hydrargyrum stibiato-sulfuratum ist ein mechanisches Gemenge aus grauem Antimonsulfuret und diesem officinellen Schwefelquecksilber.

sondern scheiden einen gelben Körper ab, in dem noch die Hälfte des Stickstoffs und Wasserstoffs vorhanden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen monoklinischen Krystallen. In Wasser ist es nicht gerade leicht löslich. Es geht in wässeriger Lösung allmählig im Oxyd über. Verdünnte wässerige Lösung scheidet Niederschläge von basischem Salz ab. Das salpetersaure Quecksilberoxyd krystallisirt in rhombischen Tafeln; es ist in wenig Wasser löslich, giebt aber beim Verdünnen der Lösung Niederschläge von gelbem basischem Salz (namentlich wenn durch Lösen des rothen Oxydes in Salpetersäure bereitet).

§. 83. Quantitative Bestimmung des Quecksilbers kann entweder so geschehen, dass man metallisches Quecksilber, oder dass man Quecksilberchlorür, oder endlich Quecksilbersulfid darstellt und diese wägt.

Die erstere Aufgabe kann sowohl auf trocknem als auf nassem Wege gelöst werden.

In Bezug auf die Methode auf trocknem Wege, die wegen der kleinen Mengen, welche in der Regel bei den uns beschäftigenden Untersuchungen vorhanden sind, wohl selten zur Anwendung kommen wird, will ich auf Mittheilungen von Erdmann und Marchand[1]), König[2]) und auch H. Rose[3]) verweisen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers auf nassem Wege bedient man sich der salpetersäurefreien Lösungen, die man mit etwas Salzsäure versetzt und die man kurze Zeit, mit genügender Menge Zinnchlorürlösung gemischt, kocht und dann erkalten lässt. Man wäscht den Niederschlag durch Decantiren aus, bringt in ein Schälchen oder einen Porzellantiegel, erwärmt, wenn das Quecksilber noch nicht zusammen geflossen sein sollte, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür, trocknet, soweit es geht, vorsichtig mit Filtrirpapier und endlich über Schwefelsäure bis bei mehrmals vorgenommenen Wägungen constantes Gewicht beobachtet worden.

Die Bestimmung als Quecksilberchlorür kann in allen Lösungen, die nur Oxydulsalz enthalten, direct vorgenommen werden. Oxydhaltige Lösungen müssen durch phosphorige Säure zu Oxydullösungen reducirt werden[4]). Die Fällung geschieht, da Gegenwart freier Säure nicht schadet, mittelst Salzsäure. Hat man Oxydlösungen (die übrigens Salpetersäure enthalten dürfen), so lässt man mit der phosphorigen Säure in der Kälte, oder doch nur bei mässiger Wärme 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter das Quecksilberchlorür ab, trocknet dieses mit dem Filter bei 100° C. und wägt. 100 Theile enthalten 84,94 Theile Quecksilber.

---

[1]) Journal f. pract. Chemie, B. 31, p. 385.

[2]) ibid. B. 70, p. 64.

[3]) Poggendorff's Annal. d. Phys., B. 110, p. 546.

[4]) Poggendorff's Annal., B. 3, p. 529. Die dazu nothwendige phosphorige Säure braucht nicht rein zu sein, man stellt dieselbe durch Zerfliessen von Phosphor an atmosphärischer Luft dar.

Die Bestimmung als Quecksilbersulfid nimmt man in Oxydlösungen vor. Ist zugleich Oxydul vorhanden, so wird dieses durch Zusatz von etwas Chlorwasser in die dem Oxyd analoge Verbindungsform übergeführt. Man leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit damit gesättigt, lässt absetzen, filtrirt durch ein vorher getrocknetes und tarirtes Filter, trocknet mit diesem bei 100° C. und wägt. Hat man Ursache anzunehmen, dass Schwefel beigemengt ist, so kann man kleine Mengen desselben durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Grössere Mengen nimmt man durch Auswaschen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron fort[1]).

Ueber volumetrische Bestimmung des Quecksilbers ist einzusehen Fresenius „Anleit. zur quant. Analyse", 5te Aufl., p. 265 ff., auch Mohr „Lehrbuch der Titrirmethode", 2te Aufl., p. 368, und endlich Fresenius „Zeitschr. f. anal. Chemie", Jahrg. 2., p. 381.

§. 84. Die Möglichkeit, das Quecksilber aus saurer Lösung der Oxydulsalze in Form von Chlorür zu fällen, bietet ein gutes Mittel, dasselbe von Arsen, Antimon und Zinn zu trennen. Von Gold gelingt die Trennung durch die Flüchtigkeit des regulinischen Quecksilbers.

Silber.

§. 85. Zufällige Vergiftungen mit Silberverbindungen, welche zu arzneilichen, cosmetischen oder technischen Zwecken (Photographie, galvanische Versilberung, Merktinte für Wäsche) bestimmt waren, sind es wohl vorzugsweise, die hier zu berücksichtigen sind. In verbrecherischer Absicht werden wohl selten Silberpräparate zu Vergiftungen benutzt worden sein. Auch hier vereiteln der widerlich metallische Geschmack, den die gewöhnlich zugänglichen Silbersalze, vor Allen das salpetersaure Silberoxyd besitzen, wohl in den meisten Fällen Vergiftungsversuche. Ueberhaupt sind Vergiftungen mit Silber selten genau beobachtet. Unter den Präparaten dieses Metalles, die hier besondere Beachtung verdienen, steht das salpetersaure Silberoxyd (Höllenstein, Lapis infernalis, Argentum nitricum) oben an. Zum Färben der Haare wird vielfältig eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak angewendet, zur galvanischen Versilberung eine Doppelverbindung von Cyansilber und Cyankalium.

§. 86. Das Silber ist durch grosse Verwandtschaft einerseits zum Chlor, dann aber auch andrerseits zu den Albuminaten charakterisirt[2]). Es gleicht ferner dem Golde in der Neigung regulinische Form anzunehmen, derzufolge seine Verbindungen selbst schon unter Ein-

[1]) Löwe, Journal f. pract. Chemie, B. 77, p. 73.

[2]) Ueber die Albuminatverbindungen des Silbers siehe eine vor längerer Zeit erschienene Arbeit von Lieberkühn, Müller's Archiv 1848, p. 285, sowie auch Emerson F. Reynolds in the Journal of the royal Dublin Society, 1864, No. 21, p. 249 (Auszug in Schmidt's Jahrbüchern, B. 127, p. 1).

fluss des Lichtes leicht reducirt und zu einer Quelle freier Säuren und vor allen Dingen activen Sauerstoffs werden können. Neben der Neigung des Silbers sich mit Chlor zu verbinden, ist auch seine grosse Verwandtschaft zum Schwefel beachtenswerth. Sowohl das Chlorid als das Sulfid sind in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich. Das Chlorid wird bei Gegenwart anderer löslicher Chloride, namentlich der Alkalichloride (Chlornatrium), leichter löslich, weil Doppelsalze entstehen. Auch in Flüssigkeiten, die freies Ammoniak enthalten, löst es sich. Ob metallisches Silber im Körper gelöst werden kann, muss dahin gestellt bleiben, ebenso ob dies vom Schwefelsilber gesagt werden darf. Chlorsilber und Jodsilber werden wohl mit Hülfe von Chloriden, Albuminaten und Ammoniak theilweise innerhalb des Körpers in Lösung gelangen, theilweise indessen auch voraussichtlich in Schwefelsilber verwandelt und als solches aus dem Körper geschafft. Man hat die grauen Färbungen, die man nach Gebrauch von Silber an den Wandungen des Darmes beobachtet hat, auf Grund des Schwefelsilbers geschrieben. Im Cyansilber ist die Wirkung des Silbers mit der des Cyans combinirt.

§. **87.** Ueber die Veränderungen, welche im Körper bei Silbervergiftungen vor sich gehen, wissen wir wenig. Bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Silbersalzen tritt leicht Erbrechen ein. Sollte einmal Silbervergiftung mit tödlichem Ausgange erfolgen, wird man erwarten dürfen, die Schleimhäute des Magens wesentlich verändert, und je nach der verflossenen Zeit im mehr oder minder weit vorgeschrittenem Zustande der Entzündung zu treffen. Graue Färbung der Schleimhäute wird sich vorzugsweise in den untern Theilen des Darmes finden. In welcher Form das Silber ins Blut übergehe, wissen wir nicht, dass ein solcher Uebergang wenigstens eines Theiles des genossenen Silbersalzes erfolge, ist wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Leber, auch in Betreff eines Ueberganges in den Harn sind wir noch nicht genügend unterrichtet; der jüngere Orfila will bei Thieren noch monatelang nach innerlicher Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd Silber in der Leber nachgewiesen haben. Ebenso muss vorläufig die Frage unentschieden bleiben, ob bei äusserlicher Anwendung grösserer Mengen Silbersalz Aufnahme ins Blut erfolgt. Jedenfalls wird ein solcher erst dann stattfinden können, wenn sehr bedeutende Mengen angewendet worden sind, da sowohl Epidermis, wie Cutis, Muskelfleisch etc. grosse Mengen Silber zu unlöslichen Albuminatverbindungen binden, die später nach Aussen abgestossen werden.

Für chronische Silbervergiftungen, wenn sie einmal vorkommen sollten, würde noch zu beachten sein, dass bei ihnen allmählig (nach etwa sechsmonatlichem Gebrauch und nachdem etwa 6 Drachmen Höllenstein genommen worden sind) sich in der Haut eine eigenthümliche blaue Färbung zeigt, welche voraussichtlich von dort abgelagerten Silberverbindungen herrührt, und die selbst nach Verlauf vieler Jahre nicht wieder schwindet.

§. **88.** Die bei äusserlicher Anwendung von Höllenstein entstehenden schwarzen Färbungen der Haut (Höllensteinflecken) sind als

solche unverkennbar. Von Tintenflecken unterscheiden sie sich dadurch, dass sie mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure etc.) nicht, wohl aber, mit Cyankaliumlösung oder einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron betupft, heller werden oder gänzlich schwinden [1]). Von Flecken, die durch Buchdruckerschwärze entstanden sind, sind sie dadurch leicht zu unterscheiden, dass sich diese mit Fett (Mandelöl etc.) erweichen und theilweise abreiben lassen.

§. 89. Käme dem Gerichtschemiker einmal die Frage vor, ob die Haare einer Person mit Silbersalzen schwarz gefärbt sind, so wird er sich zu erinnern haben, dass auf ihnen Silber abgelagert sein muss. Es wird dann nicht schwer sein, schon aus der Asche von nicht allzuviel Haaren deutliche Reactionen des Silbers zu erlangen.

§. 90. Betreffend die Abscheidung der Silberverbindungen aus Gemengen mit organischen Stoffen ist zu bemerken, dass das Metall erst dann nachweisbar wird, wenn die Albuminate zerstört sind. Ausserdem ist nun ferner zu beachten, dass selbst in ziemlich stark sauren Flüssigkeiten Silberchlorid sehr schwer löslich ist. Erst in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration lösen sich einigermassen grössere Mengen des Chlorides, und auch diese werden zum grössten Theil ausgefällt, sobald man mit Wasser verdünnt. Da nun in Gemengen mit organischen namentlich thierischen Stoffen kaum jemals Chlornatrium oder Chlorkalium fehlen wird, so wird auch selbst, wenn man die Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure vollenden könnte, dennoch Chlorsilber entstehen, welches theilweise von vorne herein unlöslich wäre, theilweise beim Verdünnen mit Wasser ungelöst ausfallen würde.

Zerstört man die organischen Substanzen (nach §. 22 Meth. I.) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, so wird es von der Menge des Silbers und der Concentration der Salzsäure abhängen, ob das entstandene Chlorsilber vollkommen in Lösung übergeht, oder ob nur ein Theil desselben gelöst wird. Eine solche Lösung setzt oft beim Erkalten einen Theil des Chlorsilbers als weissen amorphen Niederschlag ab, der sich, so lange er mit der Flüssigkeit, aus der er sich abgeschieden, in Berührung bleibt, wenig verändert und erst dann, wenn er abfiltrirt, und durch Auswaschen gereinigt worden, am Lichte allmählig reducirt und dunkler gefärbt wird. Auch nach dem Verdünnen mit Wasser geben die erhaltenen Lösungen oft den weissen amorphen Niederschlag, indessen bleibt meist, wenn auf die eine oder andere Weise der Niederschlag entstanden, soviel in Lösung, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Verpufft man (nach §. 22 Meth. XI.) mit salpetersauren Salzen, so wird es von der Temperatur des Gemenges abhängen, ob das Silber als Chlorid, theilweise als salpetersaures Salz zurück bleibt, oder ob es (falls mit Alkali übersättigt worden) zu Metall reducirt wird.

[1]) Auch dort, wo sie auf Wäsche vorkommen, kann man diesen Umstand benutzen, um sie zu recognosciren.

Da es namentlich bei solchen Untersuchungen, bei denen man nicht a priori ziemlich sicher ist, dass Silber vorhanden, immer wünschenswerth bleibt, einen Gang zu befolgen, durch den man möglichst alle Stoffe der Gruppe zur weiteren Prüfung vorbereiten kann, so möchte ich auch hier empfehlen, die erste Zerstörung der organischen Stoffe mit chlorsaurem Kali und Salzsäure auszuführen. Man nimmt dieselbe ganz wie früher beschrieben vor, richtet aber seine besondere Aufmerksamkeit darauf: a) ob die Flüssigkeit klar, oder ob in derselben ungelöste Massen vorkommen, deren Aussehen an das des Chlorsilbers erinnert, und b) ob sie beim Erkalten oder Verdünnen vielleicht einen solchen Niederschlag absetzt. Es ist gerade zur Entscheidung der in b. berührten Frage wünschenswerth, nach dem Zerstören mit chlorsaurem Kali die Flüssigkeit kochend heiss und so concentrirt als möglich zu filtriren und erst nach dem Filtriren abzukühlen resp. zu verdünnen.

Gesetzt den Fall, dass von vorne herein ein unlöslicher Theil zurückgeblieben wäre, den man mit den Ueberresten der organischen Substanz abfiltrirt hat, so ist dieser, nachdem er genügend ausgewaschen, mit kohlensaurem Kali oder Natron zu versetzen, mit salpetersaurem Salz zu mengen, auszutrocknen und im Porzellantiegel zu verpuffen. Auch hiezu kann man sich des salpetersauren Ammoniaks bedienen. Nach dem Verpuffen muss man auf der Gebläselampe längere Zeit erhitzen. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser ausgezogen. Hat man stark genug erhitzt, so muss das Silber im regulinischen Zustande zurückbleiben. Man trennt dasselbe durch Auswaschen von den begleitenden Stoffen und löst in Salpetersäure, um weiter zu prüfen. Die durch Wasser ausgewaschenen Substanzen müssen noch weiter untersucht werden, ob noch Silbersalz unzersetzt darin vorhanden. Ebenso muss der nach Behandlung des vermeintlichen Silberrückstandes mit Salpetersäure etwa ungelöst bleibende Antheil auf Chlorsilber geprüft werden.

Das nach dem Verdünnen oder Erkalten aus der heiss filtrirten, durch chlorsaures Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit sich Abscheidende wird ebenfalls (nach 12—24 Stunden) abfiltrirt und ausgewaschen. Es wird für den Fall, dass in der That Silber vorhanden war, Chlorsilber sein. Wird dieses noch feucht mit sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge versetzt, dann unter Zusatz von ameisensaurem Natron erhitzt, so geht es in regulinisches Silber über. Letzteres wird gut ausgewaschen und dient dann, ebenfalls in Salpetersäure gelöst, zu Anstellung der Identitätsreactionen des Silbers. Die Reduction des Chlorsilbers kann auch so ausgeführt werden, dass man mit etwas Schwefelsäure versetzt und ein Stückchen Zink (besser noch Magnesium) in die mit Wasser angeschüttelte Substanz bringt (die übrigens auch vorher getrocknet und geschmolzen sein kann). Nach der Reduction entfernt man das überschüssige Zink durch verdünnte Schwefelsäure und wäscht das freie, vertheilte Silber mit Wasser aus.

§. 91. Hat die Flüssigkeit beim Erkalten oder Verdünnen keinen Niederschlag von Chlorsilber fallen lassen, oder ist dasselbe bei dieser

Gelegenheit nicht vollständig abgeschieden, so wird erstere mit Schwefelwasserstoff gesättigt; der sich abscheidende schwarze Niederschlag von Schwefelsilber, nachdem er sich sedimentirt hat, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Er ist unlöslich in Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelalkalien und mässig verdünnter Salzsäure, löst sich aber beim Erwärmen in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration zu salpetersaurem Silberoxyd.

§. 92. Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd werden durch Abdunsten von der anhängenden überschüssigen Säure befreit. Der (neutrale) Rückstand wieder in Wasser gelöst, wird zu folgenden Identitätsreactionen angewendet:

1. Ammoniak giebt braunen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss des Fällungsmittes leicht wiederum löst.

2. Salzsäure und lösliche Chloride geben weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich in Ammoniakliquor, auch in Cyankalium [1]) und in unterschwefligsaurem Natron leicht löst. Der Niederschlag wird am Lichte violett. Für sich erhitzt, schmilzt er, erträgt aber Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Mit Soda, Kohle und anderen reducirenden Substanzen erhitzt, wird er zu Metall reducirt. Noch feuchtes, frisch gefälltes Chlorsilber wird beim Kochen mit Kalilösung und Traubenzucker oder ameisensaurem Natron ebenfalls reducirt. Bromkalium fällt gelblichweissen, Jodkalium gelblichen Niederschlag.

3. Kupferblech überzieht sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem weisslichen Ueberzuge von metallischem Silber, der nicht verflüchtigt werden kann. Auch Eisen, Zink, Magnesium fällen regulinisches Silber, ebenso schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und andere reducirende Stoffe.

4. Schwefelwasserstoff und auch Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber, welches, getrocknet, mit Cyankalium geglüht, zu Silber reducirt wird, da aber dieses bei der obwaltenden Temperatur (auch im Strome von Wasserstoff) nicht flüchtig ist, so entsteht kein Anflug, der zu Verwechslungen mit Arsen, Antimon oder Quecksilber Anlass bieten könnte. Von den Schwefelniederschlägen des Zinns und Goldes unterscheidet er sich durch Unlöslichkeit in Schwefelammonium.

Hat man Material genug, so kann man auch noch folgende Reactionen anstellen:

5. Kali- oder Natronlauge müssen aus den Lösungen des Silbersalpeters braunes Silberoxyd fällen; dasselbe ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich.

---

[1]) Die Lösung in Cyankalium kann man der Electrolyse unterwerfen, indem man als positiven Pol ein Stückchen Graphit (aus einem Bleistift), als negativen einen Kupferdrath benutzt. Auf letzterem setzt sich das Silber als metallischer Niederschlag ab. Ein Kupferzinkelement genügt zur Erregung des galvanischen Stromes. Der Silberbeschlag darf beim Erhitzen, wie oben gesagt, nicht verflüchtigt werden. Nickles Jahresbericht f. d. Chem., Jahrg. 1862, p. 610.

6. Kohlensaure Alkalien fällen weisses kohlensaures Silberoxyd, das in Salpetersäure leicht löslich ist.

7. Kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag, im Ueberschuss der Lösungsmittel löslich.

8. Phosphorsaures Natron gelben Niederschlag, sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak löslich.

9. Gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag.

10. Rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag.

11. Cyankalium weissen käsigen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich zu farbloser Lösung.

12. Chromsaures Kali braunrothen Niederschlag, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

13. Aus verdünnter ammoniakalischer Lösung von Silber schlägt Aldehyd allmählig einen Silberspiegel nieder. Ist ein solcher zu erlangen, so kann man ihn als Corpus delicti vorstellen.

§. **93.** Die Frage, in welcher Form das Silber in die zu untersuchende Substanz gelangte, ist schwer chemisch zu lösen, wenn es nicht gelingt, die Säure oder säureähnliche Substanz noch nachzuweisen, mit der es verbunden war (Salpetersäure, Cyan, Jod etc.) Findet es sich als Chlorsilber, so ist immer zu fragen, ob dieses sich im vorliegenden Gemische erst gebildet, oder ob es als solches in dasselbe gelangte. Bei Vergiftungen mit tödlichem Ausgange wird die Section schon Anhaltepunkte gewähren für die Beantwortung dieser Frage. Da Chlorsilber sich langsam und wohl erst in demjenigen Theile des Darmkanales löst, welcher unterhalb des Magens gelegen, da andererseits die löslichen und besonders die in Lösung befindlichen Verbindungen des Silbers sogleich auf die ersten Schleimhäute (Mundhöhle, Oesophagus, Magen) wirken, mit denen sie in Berührung kommen, so wird schon aus der Stelle, wo sich die Wirkung auf die Schleimhäute nachweisen lässt, auf die Natur der angewendeten Verbindung geschlossen werden können. Man hat auch die Frage nicht ausser Acht zu lassen, ob das gefundene Silber nicht in Form einer Silbermünze etc. verschluckt gewesen, da in diesem Falle von einer Vergiftung durch Silber kaum jemals die Rede sein kann.

In Leichen würde auch das Silber lange Zeit nachweisbar sein.

§. **94.** Metallisches Silber ist durch seinen starken Metallglanz, seine fast weisse Farbe ausgezeichnet. - Es krystallisirt regulair (electrolytisch ausgeschieden in Hexakisoctaëdern). Sein spec. Gewicht ist durchschnittlich gleich 10,50. Es schmilzt gegen 1000° C., ist bei stärkerer Hitze etwas flüchtig, spratzt beim Erkalten. An der Luft verändert es sich nicht.

Salpetersaures Silberoxyd krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln und zwar wasserfrei, gleicht demnach in der Zusammensetzung völlig dem sogenannten Argentum nitricum fusum. Es ist in Wasser leicht löslich (etwa in gleichen Theilen). Die Lösung hat höchst widerlichen metallischen Geschmack; sie wird namentlich unter Einfluss des Lichtes bald zersetzt, indem sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Erhitzt, zersetzt das Salz sich, namentlich heftig verpufft es bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle oder organischen Stoffen.

§. 95. Quantitative Bestimmung des Silbers kann entweder so geschehen, dass man dieses als Schwefelsilber oder auch als Chlorsilber fällt und wägt.

In beiden Fällen ist zunächst das Silber entweder als regulinisches Metall oder Schwefelsilber abzuscheiden, dann wiederum in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdunsten und der Rückstand in Wasser gelöst weiter zu behandeln.

Will man als Schwefelsilber bestimmen, so behandelt man letztere Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter möglichst schnell ab und behandelt, falls man fürchtet, dass freier Schwefel in den Niederschlag übergegangen, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron [1]). Das Schwefelsilber wird auf dem Filter bei 100 ° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 87,07 Silber.

Als Chlorsilber fällt man aus der mittelst Salpetersäure wiederum angesäuerten Lösung mit Chlornatrium. Den Niederschlag lässt man im Dunklen einige Stunden absetzen, und filtrirt dann auf vorher tarirtem Filter ab. Der Niederschlag kann bei 110 ° C. getrocknet werden und dann gewogen [2]). Es steht übrigens nichts im Wege, das Chlorsilber vom Filter abzukratzen, das Filter zu verbrennen, die Asche desselben mit dem Chlorsilber im Porzellantiegel zu glühen und dann zu wägen. 100 Theile Chlorsilber enthalten 75,28 Theile Silber.

Blei.

§. 96. Acute Bleivergiftungen gehören wegen der bedeutenden Dosen des Giftes, die hiezu nöthig und des äusserst unangenehmen Geschmackes der löslichen Bleipräparate zu den Seltenheiten. Häufig dagegen sind die chronischen Bleivergiftungen. Es ist hier eben daran zu erinnern, dass Blei ein in der Technik häufig gebrauchtes Element ist, welches als solches lange nicht so widerstandsfähig gegen chemische und physikalische Einflüsse ist, als man früher glaubte. In den metallurgischen Etablissements, den Glashütten u. s. w., in denen mit Blei gearbeitet wird, verflüchtigen sich oft nicht unbeträchtliche Quantitäten desselben, die theilweise im Dampfzustande, theilweise und ganz besonders als Bleistaub die Gesundheit der Arbeiter gefährden (mit Mennige bereitetes Siegellack, mit demselben gefärbte Wachskerzen etc.). Auch in den Malerwerkstätten, den Buchdruckereien verursachen verstäubende Bleipräparate oft üble Zufälle. Was den Einfluss anbetrifft, den chemische Agentien auf das Blei ausüben, so ist hier an die Wirkung des Wassers auf metallisches Blei zu erinnern. Mag auch luftfreies und von gelösten festen Stoffen freies Wasser ohne

[1]) Löwe a. a. O.

[2]) Vergl. Wittstein in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2., p. 157.

nachweisbaren Einfluss auf Blei bleiben, so kann doch nicht geläugnet werden, dass das in unseren Küchen angewendete lufthaltige und mit gelösten organischen und unorganischen Stoffen mehr oder minder beladene Wasser in relativ beträchtlicher Menge Blei aufzunehmen vermöge. Bleireservoire und Bleiwasserleitungen haben sich an vielen Orten als unzweckmässig und gesundheitsgefährlich erwiesen [1]). Die Anwendung von Bleifolie als Emballage von Chocolade, Schnupftaback, überhaupt Nahrungs- und Genussmitteln, die nicht ganz trocken sind, oder welche Neigung zeigen, Feuchtigkeit anzuziehen, hat ebenfalls zu höchst unangenehmen Zufällen Anlass gegeben. Ebenso die Benutzung bleierner Geräthschaften bei Bereitung von Speisen (Bier- und Weinpumpen aus Blei). Wenn, wie bereits früher erwähnt wurde, das Zinn, welches zu den im Hauswesen benutzten Geräthschaften verarbeitet wird, bleihaltig ist, so ist auf die Frage, ob und wann solche Geräthe gesundheitsgefährlich sind, ebenfalls früher (§. 63) eingegangen worden. Ich will hier ferner auf die Benutzung von Schrotkörnern zum Reinigen von Flaschen hinweisen, die hie und da gebräuchlich ist. Wie schon gesagt, enthält das Schrot neben Blei stets eine ziemlich bedeutende Menge Arsen. Aber auch abgesehen davon, ist namentlich bei Wein- und Bier-(Porter-)Flaschen durch die Form der Flasche Gelegenheit geboten, dass sich einzelne Körner am Boden festklammern, die dann, wenn die Flasche mit Wein oder Bier gefüllt wird, allmählig theilweise gelöst werden. Gerade in dem aus England auf Flaschen importirten Porter habe ich, ebenso wie Hassenstein, mehrmals Schrotkörner gesehen,

---

[1]) Die Literatur über diesen Gegenstand ist eine umfangreiche und nicht selten findet man Widersprüche in den einzelnen Angaben. Ich verweise vorzugsweise auf folgende Arbeiten: Christison „A treatise of poisons". — Edinburgh 1845, p. 515. — Handwörterbuch für die Chemie, Artikel Blei. — Elsner's chem. techn. Mitth., Jahrg. 1854—1856. — Graham-Otto II. Abtheil. III. (Aufl. 3. p. 312.) — Calvert in Dingler's polytech. Journal, Jahrg. 1862. — Kersting im Correspondenzenblatt des Rigaer naturw. Vereins, 1863. — Max Petteukofer in Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. IV., p. 42. — Шрапь in der Сѣв. Почта. Jahrg. 1864. — Die gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen. Wasser nimmt um so mehr Blei auf, je weniger Salze (namentlich kohlensaure) und je mehr Gase, und besonders freie Kohlensäure, es enthält. Gelöste organische Stoffe scheinen mehr oder minder Abweichungen von dieser Regel bedingen zu können. Dort, wo man hartes und dabei luftarmes Wasser hat, kann eine Bleileitung ohne Nachtheil sein, nicht aber ein Bleireservoir, welches Zutritt und damit Aufnahme von Luft gestattet. Der an den Bleiröhren sich allmählig ablagernde Ueberzug von basischen Carbonaten kann bis zu einem gewissen Grade das darunter gelegene Metall vor Einwirkung des Wassers schützen, ist aber insofern nicht zu übersehen, als er abblättern und im Wasser suspendirt werden kann. Ein Ueberzug von Schwefelblei, mit dem man Röhrenleitungen aus Blei versehen hat, scheint Uebergang von Blei ins Wasser zu hindern. (Inkrustirte Bleiröhren — Schwarz im Breslauer Gewerbeblatt, Jahrg. 1862 etc.) — In jedem Falle kann ein endgültiger Entscheid, ob das in einem Orte durch Bleiröhren gelieferte Wasser gesundheitsgefährlich sei, nur auf Grundlage chemischer oder physiologischer Versuche geliefert werden.

deren Oberfläche schon verrieth, dass von dem ursprünglichen Korn beträchtliche Mengen in die Flüssigkeit übergegangen sein mussten[1]). Endlich ist an die Benutzung von Bleipräparaten (Bleioxyd, Mennige etc.) zur Herstellung von Bleiglasur auf irdenen Geschirren zu erinnern. Das Blei liegt dort in Form eines Silicates vor, welches aber weder unempfindlich gegen Einwirkung von Wasser, namentlich lufthaltigem, noch gegen den Einfluss saurer Flüssigkeiten (verdünnter Essig etc.) ist. Auch Geräthe, die mit einem, Bleiweiss oder Mennige haltenden Oelfarbenüberzuge versehen sind, sollten nicht mit sauren Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, die man später geniessen will. (Conditorwaaren, Oblaten etc. mit Bleifarben — Chromgelb u. s. w. gefärbt. Mehl mit Bleiweiss versetzt, oder mit Mühlsteinen bereitet, bei denen man Lücken mit Blei ausgefüllt. Mit Bleizucker verfälschter Wein.) Endlich will ich noch an die cosmetische Verwendung von Blei und Bleipräparaten als Haarfärbemittel erinnern, die häufiger zu Vergiftungen geführt hat[2]).

§. 97. Ausser dem metallischen Blei, den zum Glasiren etc. gebrauchten Silicaten, dem Bleioxyde (Lithargyrum) und der Mennige (Minium), ferner dem Bleiweiss (basisch-kohlensaures Bleioxyd — Cerussa) sind folgende Verbindungen des Bleies hier beachtenswerth: Bleisuperoxyd, Schwefelblei, Bleizucker (essigsaures Bleioxyd — Plumbum aceticum), chromsaures Bleioxyd; von besonders als Heilmittel gebrauchten Präparaten: das Jodblei, das basisch-essigsaure Bleioxyd (Plumbum aceticum basicum — Acetum plumbicum) und seine Verbindungen — Aqua Goulardi etc., das phosphorsaure und salpetersaure Bleioxyd (Emplastrum plumbicum). Von diesen sind das neutrale und basisch-essigsaure, ferner das salpetersaure Bleioxyd in Wasser löslich.

§. 98. Hinsichtlich der Wirkung des Bleies und seiner Präparate ist eine Aehnlichkeit mit dem Silber nicht zu verkennen. Auch hier ist eine auffällige Verwandschaft zu den Albuminaten und zum Chlor, mit welchem letzteren das Blei ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Chlorid giebt (wenn dasselbe auch allerdings minder schwer löslich als Silberchlorid ist). Dabei ist zu bemerken, dass das Blei leichter oxydirbar als Silber, minder geneigt, reducirt zu werden, und dass seine löslichen Salze, namentlich das salpetersaure, minder energisch ätzend wirken als Silbersalze. Endlich ist sein Sulfat weit schwerer löslich als schwefelsaures Silberoxyd, während das Schwefelblei mindestens ebenso widerstandsfähig gegen lösende Einflüsse als Schwefelsilber ist.

---

[1]) Ueber einen Fall, in dem man Vergiftung von Rindern auf Rechnung von zufällig genossener Bleifolie (Emballage von Thee) schreibt, vergl. Cartwright Edinburgh, Veter. Review 1863, p. 481, — im Auszuge Schmidt's Jahrbücher f. d. gesammte Medicin, B. 127 (1865), p. 110.

[2]) Vergl. z. B. Schotten in Virchow's Archiv, B. 18, p. 177.

Das Bleioxyd, die Mennige (die beim Behandeln mit vielen verdünnten Säuren in Bleioxydsalz und Superoxyd zerfallen), das Bleiweiss, das Jodblei und phosphorsaure Bleioxyd vermögen sich im thierischen Körper zu lösen, auch vom metallischen Blei kann wohl etwas Aehnliches behauptet werden. Ob Bleisuperoxyd im Körper gelöst wird, ist noch zweifelhaft.

§. **99.** Ueber die Form, in der das Blei im Körper resorbirt wird, ist ebenfalls nicht viel bekannt. Dass dabei die Albuminate eine Function haben, ist aber auch hier wahrscheinlich. Bei Bleivergiftungen hat man Bleigehalt in Lungen, Milz, Leber, Nieren, Muskeln, Knochen und anderen Theilen des Körpers nachgewiesen. Ein besonderes Absorptionsvermögen eines der genannten Körpertheile für Blei ist ausser für die Leber und die Knochen nicht nachweisbar. Letztere scheinen nach Gusserow's Beobachtungen namentlich sehr bedeutende Mengen aufnehmen zu können, was bei der auch sonst erwiesenen Fähigkeit des Bleies, Calcium in dessen Verbindungen zu substituiren (Isomorphie des Apatits und Pyromorphits, des Arragonits und kohlensauren Bleies — Plumbocalcit), nicht Wunder nehmen kann. Durch den Harn wird sicher ein Theil des Bleies aus dem Körper secernirt [1]), wahrscheinlich aber ein nicht unbeträchtliches Quantum mit den festen Excrementen. Das Blei ist in den Excrementen sicher theilweise als Schwefelblei vorhanden. Ob durch den Speichel, die Galle und andere vom Körper abgesonderte Flüssigkeiten Blei abgeschieden wird, ist unerwiesen.

§. **100.** Ueber die pathologischen Veränderungen, die im Körper bei Bleivergiftungen vorkommen, ist wenig bekannt. In acuten Fällen wird sich sicher die Schleimhaut des Magens und Darmtractus ziemlich stark afficirt zeigen, indessen nicht in dem Maasse, wie dies bei Vergiftungen mit Silber stattfindet. Weisse Massen von Bleialbuminat finden sich dann meistens, namentlich an der Magenschleimhaut. Für die Diagnose chronischer Bleivergiftungen kann die oft eintretende Trockenheit der Schleimhäute (und die in deren Folge beobachtete Stuhlverstopfung), die welke icterische Beschaffenheit der Haut, die vermehrte Speichelsecretion, der üble Geruch des Athems, die eingezogenen Bauchdecken und Kolikschmerzen, die Krämpfe (Athralgie) und Paralysen, namentlich der Extremitäten, endlich nach dem Tode der Sectionsbefund (katarrhalischer Zustand der Darmschleimhaut, Verengerungen an einzelnen Stellen des Darmes, gelbliche Färbung, auch Hypertrophie des Hirns, schieferblaue Färbung des die Zähne umsäumenden Zahnfleisches) wichtig werden.

§. **101.** Für die Abscheidung des Bleies bei gerichtlich chemischen Untersuchungen kann im Allgemeinen dasselbe gelten, was bereits für das Silber mitgetheilt ist. Ich glaube auch hier die Zerstörung

---

[1]) Vergl. Gusserow a. a. O. Derselbe konnte im Harn eines Hundes, der 27 Tage lang täglich 2 Gramm schwefelsaures Bleioxyd erhielt, Blei nachweisen, und zwar nach der Methode, die wir später als von ihm aufgestellt besprechen werden.

mit chlorsaurem Kali und Salzsäure empfehlen zu können. Alle Bleiverbindungen, auch das metallische Blei, wenn es in fein vertheilter Form vorhanden war, werden hiebei gelöst, in Chlorblei übergeführt und bleiben auch beim Erkalten wenigstens theilweise in Lösung. Das dabei entstehende Chlorblei ist nicht flüchtig und in der Wärme sowohl als in der Kälte in der entstehenden sauren Flüssigkeit leichter löslich, als Chlorsilber. Filtrirt man nach der Zersetzung kochend heiss, so wird man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen wohl kaum in den Fall kommen, dass auf dem Filter (A) ein Theil des Chlorbleies ungelöst zurück bliebe. Dagegen wird die nach der Filtration erkaltende Flüssigkeit, namentlich wenn sie noch etwas verdünnt wird und wenn irgendwie bedeutende Mengen Blei vorhanden waren, einen weissen Niederschlag von Chlorblei (B) geben, der deutlich krystallinisch ist und sich hiedurch und durch seine grössere Löslichkeit in Salzsäure vom Chlorsilber unterscheidet. Entsteht letzterer Niederschlag, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit doch immer noch so viel Bleisalz gelöst bleiben, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt.

Sollte einmal nach der ersten Filtration (auf Filter A) etwas Chlorblei vorhanden sein, so thut man gut, den Niederschlag mit Soda und salpetersaurem Ammoniak zu mengen und auszutrocknen, dann das Gemenge zu verpuffen, wobei je nach der angewendeten Hitze salpetersaures, salpetrigsaures Bleioxyd, oder auch Bleioxydnatron zurückbleiben wird. Der Rückstand wird sich grösstentheils in Wasser lösen (da auch Bleioxydnatron im Wasser löslich ist[1]). Man übersättigt schwach mit Salpetersäure und fällt auch hier zunächst mit Schwefelwasserstoff.

§. **102.** Der in beiden Fällen entstehende Niederschlag von Schwefelblei muss schnell filtrirt werden, da er einige Neigung hat, sich an der Luft in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Er ist in Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien unlöslich; auch von Salzsäure wird er wenig afficirt. Warme Salpetersäure löst ihn zu salpetersaurem Bleioxyd auf, wobei aber ein Theil zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt wird. Verdunstet man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, dem man 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, der grösste Theil des schwefelsauren Salzes zurück und kann abfiltrirt, oder besser durch Decantiren abgetrennt werden. Er muss in Schwefelwasserstoffwasser schwarz werden, muss in Kali, sowie in warmer Salzsäure sich lösen, durch eine Lösung von kohlensaurem und saurem kohlensaurem Natron in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt werden und durch eine Lösung von chromsaurem Kali in gelbes (in Kalilauge lösliches) chromsaures Bleioxyd. Sollte der erste durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, wie das allerdings wohl meistens der Fall ist, noch

[1]) Dies ist auch zu beachten für den Fall, dass man von vorne herein die Methode XI. zur Zerstörung der organischen Substanzen angewendet hatte.

organische Beimengungen enthalten, so rathe ich vor dem Abdampfen der Salpetersäure noch salpetersaures Ammoniak zuzusetzen und damit nach dem Verdunsten zur Trockne im Porzellantiegel zu glühen [1]). Der in diesem Falle bleibende Rückstand wird ebenfalls in Wasser mit Hülfe von möglichst geringer Quantität Salpetersäure gelöst. Will man solche Lösungen, welche Chloride enthalten, mit Schwefelwasserstoff behandeln, so darf man nicht irre werden, falls bei Eintritt der ersten Blasen von Schwefelwasserstoff kein schwarzer, sondern ein rother oder brauner Niederschlag (Sulfochlorid) entsteht. Derselbe wird, sowie genügende Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, weiter zerlegt und in reines schwarzes Schwefelblei umgewandelt. Das Schwefelblei wird übrigens früher als das Sulfid des Arsens und Antimons gefällt; es kann indessen leicht etwas Bleisalz unzersetzt bleiben (Rottwell a. a. O.).

§. **103.** Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird zu folgenden Reactionen angewendet:

1. Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze müssen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd hervorbringen, dessen weitere Eigenschaften schon oben, so weit nöthig, angezeigt sind [2]).

2. Salzsäure oder Chloride geben weissen Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist (Unterschied von Silber) und von demselben auch nicht gefärbt wird (Unterschied von Quecksilberoxydul). Letztere Probe kann man auch mit dem Chlorblei, welches sich beim Erkalten der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit (Filter B) gebildet hat, anstellen. Chlorblei mit Soda vor dem Löthrohre erhitzt (Reductionsflamme), liefert ein Bleikorn, welches, wiederum mit der Oxydationsflamme behandelt, sich theilweise verflüchtigt, indem ein gelbbrauner Beschlag auf der Unterlage (Kohle) entsteht. Auch die übrigen Verbindungen des Bleies geben, in ähnlicher Weise behandelt, diese Reaction. Das Bleikorn lässt sich leicht zu dünnen Platten auswalzen.

3. Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich ist.

4. Jodkalium giebt gelben Niederschlag, der in der Hitze löslich und beim Erkalten der Lösung in goldgelben blättrigen Krystallen niederfällt.

5. Gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag.

6. Cyankalium weissen Niederschlag, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist (Unterschied von Silber).

7. Ammoniak weissen Niederschlag, im Ueberschusse unlöslich.

8. Kohlensaure Alkalien weissen im Ueberschusse von kaustischer Natronlauge löslichen Niederschlag.

9. Kali- und Natronlauge weissen Niederschlag von Oxydhydrat (Silber giebt braunen, Quecksilberoxyd gelben, Quecksilberoxydul schwarzen), der

---

[1]) Ist zu wenig salpetersaures Salz zugesetzt, so könnte etwas Blei verflüchtigt werden.

[2]) Ueber das Verhalten desselben gegen Wasserstoff und Kohlenoxydgas vergl. Rottwell's Mitth. in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2., p. 376.

sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, löst (Unterschied von Wismuth).

10. Zink und Magnesium scheiden aus der Lösung Blei ab, ohne dass eine dem Arsenwasserstoff ähnliche flüchtige Verbindung entstände. In dem Theile der Substanz, den man auf Arsen untersucht hat, kann man später das reducirte Blei, wie beim Silber beschrieben, von überschüssigem Zink trennen und weiter untersuchen. Man muss aber sicher sein, dass das Zink frei von Blei war.

§. **104.** Als Corpus delicti kann man eine Probe des Chlorbleies (Filter B), ferner einen Theil des erhaltenen Schwefelbleies und endlich wo möglich ein Körnchen regulinischen Bleies (2) vorstellen.

§. **105.** Gusserow hat folgende Methode, Blei aufzusuchen, empfohlen. Die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörte Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Flasche gebracht, deren Boden abgesprengt und die mit vegetabilischem Pergament straff bespannt worden. Die Flasche wird in eine Schale gehängt, in der sich soviel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet, dass die innere und äussere Flüssigkeit gleich hoch stehen. Durch den Kork der Flasche geht ein Platindrath, an dessen unterem Ende eine Platinplatte befestigt ist. Der Drath wird so gebogen und befestigt, dass die Platte unmittelbar über der Membran liegt. Dieser Drath dient als negative Electrode einer Grove'schen Batterie aus 4 Elementen. Als positive Electrode dient ebenfalls ein Platindrath, an dessen Ende sich eine gleich grosse Platinplatte befindet. Dieser ist so eingerichtet, dass die Platinplatte in der Flüssigkeit der Schale unmittelbar unter der Pergamentfläche so zu stehen kommt, dass beide Platinplatten nur durch das Pergament getrennt sind. Nachdem die Kette geschlossen, bleibt die Batterie 8—15 Stunden in Thätigkeit, bis sich das Blei an der negativen Electrode als grauer bis schwarzer Beleg niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgt, wird die negative Electrode mehrmals durch eine neue ersetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das abgeschiedene Blei wird in Salpetersäure gelöst und dann weiter constatirt [1]).

§. **106.** Soll man ein durch Bleiröhren geflossenes Wasser auf seinen Bleigehalt untersuchen, so nehme man 5—10 Liter desselben, verdunste in einer Porzellanschale im Wasser- oder Sandbade unter Zusatz von etwa 15—20 Tropfen Salpetersäure bis auf etwa 200 CC., bringe den Rest in ein kleines dünnes Porzellanschälchen, welches auch im Nothfalle nach dem völligen Verdunsten der Flüssigkeit stärker erhitzt werden könnte. Enthält der nach dem Verdunsten bleibende feste Rückstand, wie das fast immer der Fall, organische Substanzen, so entfernt man diese, indem man mehrmals aufs neue mit reiner concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder verdunstet. Bei grösseren Mengen von organischen Stoffen könnte man auch, wenn die Flüssigkeit auf 200 CC. verdunstet ist, etwas salpetersaures

[1]) Virchow's Archiv f. path. Anatomie, B. 21, p. 444.

Ammoniak zumengen, dann mit diesem austrocknen und den Rückstand erhitzen, bis sich nichts mehr verflüchtigt. Was auf die eine oder andere Weise als Rückstand erlangt wird, sind die im Wasser vorhanden gewesenen feuerbeständigen Bestandtheile, theilweise an Salpetersäure gebunden (wenn nicht zu stark erhitzt war), theilweise an stärkere Säuren als diese es ist (Schwefelsäure etc.). Da in den wenigsten Wässern Schwefelsäure fehlt, so wird auch ein Theil des Bleies, oder auch das ganze Quantum desselben als Sulfat vorliegen. Der Rückstand wird in etwa 10—20 CC. Wasser mit Hülfe von 2—3 Tropfen Salpetersäure aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, in dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch die oben angegebenen Reactionen des Bleies (von denen namentlich 1, 2, 3 und 4 beachtenswerth sind) als solches erkannt. Sollte der Filterrückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten, so kann man dieses durch Glühen mit Soda etc. in metallisches Blei verwandeln und als Corpus delicti aufbewahren.

Sehr oft findet man, dass, wenn ein Wasser durch Bleiröhren gegangen oder namentlich, wenn es in Bleireservoirs aufbewahrt worden, dasselbe soviel Blei enthält, dass es, ohne Weiteres, mit wenig Salpetersäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einen schwarzbraunen Niederschlag giebt, oder doch wenigstens eine bräunliche Färbung zeigt. Ein solches Wasser sollte unbedingt zu öconomischen Zwecken nicht angewendet werden.

§. **107.** Ist die Frage zu entscheiden, ob irdenes Geschirr Bleiglasur habe und desshalb als gesundheitsgefährlich gelten könne, so kann man in das betreffende Geräth verdünnte Salpetersäure (etwa 1:25) füllen, die Säure etwa 12 Stunden in demselben verweilen lassen, schliesslich abgiessen und in einer Porzellanschale zur Trockne bringen. Der Rückstand wird später unter Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure in etwa 10—20 CC. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und den übrigen Reagentien auf Blei geprüft.

§. **108.** Handelt es sich um die Frage, ob ein Wein durch Zusatz von Bleizucker geschönt worden, so kann man schon eine vorläufige Untersuchung mit Schwefelwasserstoff direct im Weine anstellen[1]). Der eventuell fallende schwarze Niederschlag muss dann abfiltrirt und näher auf Blei untersucht werden. Bei Gegenwart ganz kleiner Mengen kann es empfehlenswerth sein, den Wein auf ein Viertel seines Volums abzudampfen, dann unter Zusatz von Salpetersäure (etwa 10 CC. auf 1 Liter Wein) und salpetersaurem Ammoniak (20—30 Gramm) zur

---

[1]) Früher versetzte man den mit etwas Weinsäure vermischten Wein mit einer Flüssigkeit, die man sich durch Lösen gleicher Theile Kalkschwefelleber und Weinsäure in 64 Theilen Wasser und Absetzenlassen dargestellt hatte (Hahnemann'sche Weinprobe).

Trockne zu bringen, den Rückstand im Porzellantiegel, wie oben beschrieben, zu erhitzen und das hier bleibende Residuum, in dem aber alle organischen Substanzen zerstört sein müssen, weiter auf Blei zu untersuchen.

§. **109.** Ist uns bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Blei entgegen getreten, so wird es in den meisten Fällen Schwierigkeiten haben, festzustellen, in welcher Form es in das Object gelangte. Nur dort, wo es uns noch gelingt z. B. regulinisches Blei oder Bleioxyd, Mennige, Bleiweiss mechanisch durch Abschlemmen abzuscheiden, oder wo die Säure oder der säureähnliche Körper der Verbindung (chromsaures Bleioxyd, Jodblei) selbst nicht zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, würde einige Hoffnung sein, die Frage endgültig erledigen zu können.

Eine weitere Schwierigkeit wird die Frage machen, ob dort, wo Blei gefunden, dieses in der Absicht angewendet worden, Vergiftung zu veranlassen oder nicht; ob es zufällig oder nicht zufällig in das Object gelangte; vor allem die Frage, ob die gefundene Menge des Bleies im Stande war, schädliche Folgen zu bewirken oder nicht. Der erstere Theil der Frage wird sehr oft vom Chemiker nicht gelöst werden können. Nur dann kann er wenigstens einen Beitrag zur Entscheidung liefern, falls es sich um die Frage handelt, ob das gefundene Blei aus bleihaltigen Geschirren stamme, oder ob es mit Wasser u. dgl. herbeigeführt wurde. Der letztere Theil der Frage wird insofern schon complicirter, als die Ansicht, dass Blei ein normaler Bestandtheil des thierischen Körpers sei, eine ziemlich weit verbreitete genannt werden kann. Man muss allerdings zugestehen, dass der Bleigehalt, den man als normalen des menschlichen und thierischen Körpers ansehen kann, ein verschwindend geringer ist (Legrip meint 0,0054 pro mille vom Gewichte der Leber und Milz, Oidtmann fand in 1000 Theilen der Leber eines 56jährigen Geisteskranken 0,001 Theile Bleioxyd und in der Milz 0,003 Theile), dass überhaupt nur in einzelnen Organen (Leber, Milz, Lunge) ein solcher nachweisbar werden dürfte. Aber wenn hienach es auch scheinen könnte, dass mittelst einer quantitativen Bestimmung es leicht werden müsse, zu entscheiden, ob jenes normale Quantum [1]) überschritten ist oder nicht, so wird doch diese Mengenbestimmung allein ganz ungenügend bleiben, so lange wir nicht zugleich wissen, welches die Form war, in der das überschüssig vorhandene Blei in den Organismus gelangte,

[1]) Ich muss gestehen, dass mir die Annahme nicht genügend bewiesen zu sein scheint, dass in der That Blei zu den normalen Körperbestandtheilen gerechnet werden dürfe. Dass einzelne Organe eine besondere Neigung besitzen müssen, zufällig in den Körper gelangtes Blei in sich zurückzuhalten und ziemlich lange zu beherbergen, scheint mir über jeden Zweifel erhaben. Dass augenblicklich bei den Einrichtungen unserer Technik und unseres Hauswesens sowohl Menschen wie Thieren mannigfach Gelegenheit geboten sei, Blei zufällig in den Körper aufzunehmen, ist jedenfalls nicht zu läugnen. Dagegen wurde ein normaler Gehalt der meisten Pflanzen an Blei nicht constatirt, ebensowenig wie wir ihn in der Atmosphäre oder im gewöhnlichen Wasser anzunehmen berechtigt sind. Woher soll das Blei überhaupt den Thieren kommen, wenn es sich in ihren nor-

oder wenn nicht der Sectionsbefund so deutlich ausgesprochene Facta liefert, dass schon aus ihnen geschlossen werden darf, dass eine Vergiftung geschehen sei.

§. **110.** In exhumirten Leichen wird sich Blei noch längere Zeit nach dem Tode nachweisen lassen, nur ist auch bei Untersuchung solcher die Frage ins Auge zu fassen, ob nicht das Blei später zufällig in die Ueberreste gelangt sei (etwa von bleihaltigen Zierrathen). Wie leicht wäre es auch möglich, dass im Inhalte des Darmes eine Schrotkugel gefunden würde, die mit genossenem Wild in denselben gekommen war. Hier kann gewiss nicht von Bleivergiftung die Rede sein. Bedient sich doch das Volk mitunter bei anhaltender Verstopfung der Schrotkörner in ähnlicher Weise, wie man sonst wohl Quecksilber anwendet. Allerdings sollten bei der physikalischen Untersuchung des Objectes derartige Dinge wie Schrotkörner, Münzen etc. bemerkt werden.

§. **111.** Von den Eigenschaften des Bleies und seiner wichtigeren Verbindungen ist noch folgendes zu berichten:

Metallisches Blei ist ausgezeichnet durch seine blaugraue Farbe, seine Weichheit (so dass man mit den Nägeln Eindrücke darauf hervorbringen kann), durch seinen niederen Schmelzpunkt 322° (nach Dalton und Crighton, 334° nach Kupfer und Person) und sein hohes specifisches Gewicht (11,37 bei 0°). Schon an gewöhnlicher (feuchter) Luft oxydirt es sich oberflächlich zu Suboxyd, beim Erhitzen oxydirt es sich leicht (Bleiasche), in höherer Temperatur ist es flüchtig und verbrennt dabei ebenfalls auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu Bleioxyd (Bleirauch der Hütten, in dem aber meistens noch beträchtliche Mengen nicht oxydirten Bleies vorkommen. Gerade diese Form ist höchst gesundheitsgefährlich). Chemisch reines, luftfreies Wasser ist ohne Wirkung, lufthaltiges oxydirt bald oberflächlich zu Bleioxydhydrat, das in Wasser nicht unlöslich ist. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken wenig, concentrirte Schwefelsäure löst etwas zu schwefelsaurem Bleioxyd, welches beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol zum grossen Theile in Form eines weisslichen Schlammes wieder heraus fällt (Bleigehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure). Mässig verdünnte Salpetersäure löst leicht zu salpetersaurem Bleioxyd, welches aber in concentrirter Salpetersäure schwer löslich ist. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure mögen bei völligem Luftabschluss ohne Wirkung sein, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft lösen sie beträchtliche Mengen von Blei auf.

Bleioxyd findet sich im Handel in verschiedenen Formen, theilweise blättrig krystallinisch (Glätte, Bleiglätte, Gold- und Silberglätte, Lithargyrum), theilweise amorph (als Massicot). Seine Farbe schwankt zwischen roth und blassgelb, sogar farblos kann es erhalten werden. Beim Erhitzen schmilzt es, es ist bei höherer Temperatur weniger flüchtig als Blei selbst, weshalb man in der gerichtlich-chemischen Analyse beim Erhitzen bleihaltiger Gemenge dafür Sorge tragen muss, dass das Blei oxydirt bleibt (d. h. dass soviel Oxydationsmittel vorhanden, um alle organischen Stoffe zu oxydiren). Beim Schmelzen in Glas- und Porzellangefässen

---

malen Lebensbedürfnissen nicht findet? Es bedarf erst sehr subtil angestellter Versuchsreihen, ehe man diese Frage zum Abschluss bringen kann. Allerdings stehe ich in dieser Annahme im Widerspruch zu den neuesten Mittheilungen von Ulex (a. a. O.), der Blei in ziemlich vielen Thieren nachgewiesen, aber nirgends dessen Menge ermittelt hat, diese sind aber auch von anderer Seite angezweifelt worden.

verwandelt es sich theilweise in Silicat. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 7000 Theilen) und ertheilt demselben alkalische Reaction (Bleioxydhydrat ist leichter löslich, — Kohlensäure fällt das gelöste Bleioxyd zum grössten Theile wieder aus der Lösung). Das trockne Bleioxyd nimmt aus der Luft bald Kohlensäure auf. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen in der Kälte wenig, letztere Säure in der Hitze etwas mehr, und giebt dann beim Erkalten wieder einen Niederschlag von Chlorblei. Concentrirte Schwefelsäure löst grössere Mengen als verdünnte. (Verhalten der Lösung beim Verdünnen schon beim metallischen Blei besprochen.) Salpetersäure löst leicht, ebenso Essigsäure und andere organische Säuren. Das Verhalten der Lösungen gegen Reagentien ist bereits früher besprochen. Kali und Natronlauge, auch Kalkwasser lösen Bleioxyd; ebenso fette Oele. Anwendung des Bleioxydes zur Darstellung von Bleipflastern (die wieder Gemengtheile des gewöhnlichen Heftpflasters sind), zur Fabrikation von Firnissen etc. Bleioxydhaltiges Glas zu künstlichen Edelsteinen (Strass) etc.

Von den Salzen des Bleioxydes sind das schwefelsaure (Nebenproduct bei der Bereitung von essigsaurer Thonerde in den Färbereien), kohlensaure (Bleiweiss — Weissbleierz), das phosphorsaure, chromsaure, auch Chlorblei schwer löslich, das essigsaure, das basisch-essigsaure, salpetersaure leicht löslich. Das phosphorsaure Salz schmilzt vor dem Löthrohre und erstarrt später krystallinisch. Das neutrale chromsaure Bleioxyd ist durch seine schön gelbe Farbe ausgezeichnet (Chromgelb etc.). Die basischen Verbindungen der Chromsäure mit dem Bleioxyde sind theilweise orange, theilweise roth (Chromorange, Chromroth). Bei ihnen ist namentlich das Verhalten der Säure in Betracht zu ziehen (vergl. Chrom).

Das basisch kohlensaure Bleioxyd (Bleiweiss, Kremnitzer Weiss, Cerussa etc.) ist durch seine hellweisse Farbe ausgezeichnet, sowie durch das starke Deckvermögen, welches seine Anwendung zu Oelfarben veranlasst. Es muss beim Glühen seine Kohlensäure abgeben, sich in Salpetersäure lösen, von Schwefelwasserstoff geschwärzt werden (Unterschied von Zinkweiss). — (Empl. Cerussae, Unguentum Cerussae etc.)

Essigsaures Bleioxyd krystallisirt wasserhaltig, in farblosen monoklinischen Krystallen. Es verwittert an der Luft, entlässt dabei einen Theil seiner Säure. In Wasser löst sich das reine Salz leicht (etwa in 8 Theilen kaltem und 1½ Theilen kochendem Wasser); auch in Weingeist ist es löslich.

Mennige wird gewöhnlich als Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd angesehen. Sie ist leicht erkennbar durch ihre rothe Farbe, ist in Wasser fast unlöslich zu nennen, wird beim Erhitzen dunkler und, wenn die Hitze nicht zu hoch war, beim Erkalten wieder heller. Bei stärkerer Temperatur wird sie unter Sauerstoffabgabe zu Bleioxyd. Mit Salpetersäure wird sie in sich lösendes Bleioxyd und ungelöst bleibendes braunes Bleisuperoxyd gespalten. Concentrirte Essigsäure löst völlig.

Bleisuperoxyd hat wohl nur insofern Anspruch darauf hier erwähnt zu werden, als dasselbe jetzt vielfach bei der Fabrikation von Phosphor-Zündhölzchen verbraucht wird. Gerade die Gegenwart von Bleisuperoxyd bei einer Phosphorvergiftung kann als gewichtiger Grund gelten, anzunehmen, dass diese Vergiftung mit der Zündmasse von Zündhölzchen geschehen. Oft kommt es in Gemengen mit salpetersaurem Blei in den Handel (dargestellt durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure).

Es ist braun, in Wasser fast unlöslich, scheint aber, angefeuchtet, allmählig an der Luft zersetzt zu werden. Beim Glühen giebt es Bleioxyd, sehr viele oxydirbare Körper (organische Stoffe, schweflige Säure etc.) oxydirt es, Jodkaliumkleister färbt es blau. In einzelnen Säuren (Essigsäure) löst es sich unverändert, in anderen unter Abgabe von Sauerstoff. Mit Salzsäure giebt es Chlorblei unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor.

§. 112. Quantitative Bestimmung des Bleies. Für den uns vorliegenden Zweck erscheint es genügend, das Blei als Schwefelblei zu fällen und zu wägen. Man stellt sich zunächst eine Lösung dar, die alles Blei enthält (sei es durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, sei es durch Verpuffen mit salpetersauren Salzen und späteres Lösen des Rückstandes). Gegenwart von viel freier Säure, ebenso höhere Temperatur kann die Fällung des Schwefelbleies theilweise verhindern. Man kann aus diesem Grunde die Fällung nur für vollkommen halten, wenn nach dem Filtriren des Schwefelbleies das Filtrat, mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt, keinen schwarzen Niederschlag mehr giebt. Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure ist ebenfalls wegen des sich bildenden freien Schwefels unangenehm. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelblei wird bald abfiltrirt, vom beigemengten Schwefel kann es nach Löwe [1]) nicht mittelst schwefligsauren Natrons befreiet werden. Es sind deshalb dieselben Massregeln nicht brauchbar wie beim Schwefelsilber, namentlich auch, weil beim Trocknen des Schwefelbleies leicht ein Theil zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt wird [2]). 100 Theile Schwefelblei enthalten 86,61 Theile Blei. Am Besten ist es, auf trockenem Wege den überschüssigen Schwefel zu entfernen, indem man das Schwefelblei vom Filter fortnimmt, das Filter für sich verbrennt, seine Asche mit dem Schwefelblei und etwas überschüssigem Schwefel mengt, Alles in einen Porzellantiegel bringt und in diesem zum Rothglühen erhitzt, indem man einen Strom trocknen Wasserstoffgases in den Tiegel leitet (vergl. hierüber Rodwell a. a. O.). Endlich könnte man das Schwefelblei auch mittelst rauchender Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd oxydiren, das letztere im Porzellantiegel zur Trockne verdunsten, mit Schwefelsäure anfangs gelinde erhitzen, später die Hitze so hoch treiben, dass alle überschüssige Schwefelsäure entweicht und dann endlich das schwefelsaure Bleioxyd wägen. 100 Theile enthalten 68,319 Theile Blei [3]).

Kupfer.

§. 113. Wegen der vielfältigen Anwendung von Kupfer und seinen Präparaten zu den mannigfachsten Zwecken und wegen Bekanntschaft des Publicums mit den giftigen Eigenschaften derselben gehören Kupfervergiftungen, sowohl absichtliche wie zufällige, nicht zu den Seltenheiten. Besonders die häufige Anwendung von Geräthen aus Kupfer oder dessen

---

[1]) a. a. O.

[2]) Vergl. hierüber auch Rodwell im Journal of the Chem. Soc. Ser. 2. V. 1, p. 42.

[3]) Ueber die Löslichkeitsverhältnisse desselben vide Rodwell (Journal of the Chem., Soc. v. 15, p. 59) und Stammer (in Dingler's polyt. Journal, B. 165, p. 209), beide im Auszuge mitgetheilt in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 1, p. 481.

Legirungen mit Silber, Zink, Zinn etc. bei Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln; die Geneigtheit des Metalles, in chemische Verbindungen einzugehen; die Fähigkeit des thierischen Körpers, gewisse Mengen von Kupfer in sich aufzunehmen, ja, die weite Verbreitung, die Kupferverbindungen als scheinbar normale Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers besitzen, tragen dazu bei, die Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Kupferverbindungen geschehen oder beabsichtigt sei, zu einer ziemlich complicirten zu machen. Besonders nehmen einzelne in der Technik gebräuchliche Legirungen die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch, da das Kupfer sich in ihnen theilweise in einem mehr positiven Zustande vorfindet, in dem es grössere Neigung zu chemischer Vereinigung besitzt als gewöhnlich.

§. 114. Unter den Verbindungen, die namentlich in der Technik oder Medicin gebraucht werden und mit denen vorzugsweise leicht eine Vergiftung geschehen könnte, sind folgende zu nennen: Kupferoxyd (in der Medicin als Cuprum oxydatum Rademacheri hie und da benutzt), ein häufig vorkommender Abfall der Kupferschmieden (Hammerschlag = kupferoxydulhaltigem Oxyd), in denen es wohl insofern nachtheilig wird, als es in Staubform eingeathmet werden kann. Einzelne seiner Hydrate und Gemenge derselben mit basischen Salzen, die, wie z. B. das Bremerblau, als Malerfarbe benutzt werden. Kupferoxydul, als Malerfarbe hie und da gebraucht, vielfach aber zum Färben von Glas und in der Porzellanmalerei (Rubinglas). Das basische Chlorid des Kupfers, Braunschweiger Grün, ebenfalls als Malerfarbe angewendet. Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum), häufig zur Darstellung anderer Kupferpräparate, namentlich auch in der Färberei [1]) und in der Medicin verwendet (das bei Weitem am häufigsten in verbrecherischer Absicht missbrauchte Kupfersalz — hie und da von Bäckern dem Weizenbrode zugesetzt, um demselben ein besseres Aussehen zu ertheilen). (Cuprum sulfuricum ammoniatum.) Das basisch kohlensaure Kupferoxyd, einmal als eine mitunter als Farbe benutzte Substanz beachtenswerth, dann aber besonders deshalb, weil sich diese Verbindung häufig auf Kupfergeräthen bildet, wo diese der Luft und zugleich der Feuchtigkeit zugänglich sind (Aerugo nobilis). Das neutrale essigsaure Kupferoxyd (Aerugo cristallisata, A. destillata), sowohl in der Medicin, wie namentlich in der Färberei angewendet [2]). Das basische essigsaure Kupferoxyd (Aerugo, Viride aeris, Grünspan), als Malerfarbe, auch zur Darstellung einzelner zusammengesetzter Medicamente gebraucht (Ceratum viride, Oxymel Aeruginis, Aqua coerulea). (Lapis divinus etc.) Die unter dem Namen des Schweinfurter Grüns, des Neuwieder, des Scheele'schen

[1]) Anwendung zur Tinte.

[2]) Sehr oft ist auch die grüne Tinte der Handlungen eine mit Gummischleim versetzte Lösung dieses Salzes.

Grüns bekannten Präparate sind schon bei Gelegenheit des Arsens besprochen. — (Briefoblaten mit kupferhaltigen Farben gefärbt!)

Ganz besondere Aufmerksamkeit verlangt das metallische Kupfer selbst, da dasselbe der Leichtigkeit seiner Bearbeitung, seiner Dauerhaftigkeit und anderer Eigenschaften halber sich ganz besonders gut zur Herstellung der verschiedenartigsten Geräthe für öconomische Zwecke eignet. Dass derartige Geräthe sicher oft missbraucht werden, ist ausser jedem Zweifel. Wenn wir schon vorhin erwähnten, dass metallisches Kupfer bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sich auf seiner Oberfläche leicht mit einer Schicht basisch kohlensauren Salzes überkleide, so ist ferner daran zu erinnern, dass eine noch bei Weitem grössere Neigung vorhanden ist, mit anderen organischen und unorganischen Säuren, wenn diese selbst sehr verdünnt sind, sich zu Salzen zu vereinigen, sobald zu gleicher Zeit atmosphärischer Sauerstoff zugegen ist.

Wie schnell sehen wir auch verdünnten Essig sich durch gelöstes essigsaures Kupferoxyd grün färben, wenn er in einem kupfernen Geschirre aufbewahrt wird [1]). Für gewöhnlich ist man der Ansicht, dass man ohne Schaden Flüssigkeiten mit verdünnten Säuren in kupfernen Gefässen aufkochen kann, dass nur beim oder nach dem Erkalten sich die chemische Wirkung der Säure auf das Kupfer einstelle. Indessen ist hier doch zu entgegnen, dass, da beim Kochen die Einwirkung der Luft wohl bis zu einer gewissen Grenze durch die sich bildenden Dämpfe verringert wird, dieselbe dennoch immer nicht ganz aufhört und deshalb auch nicht behauptet werden darf, dass absolut kein Kupfer in Lösung gelange. Beim Kochen von Gemüse, beim Einmachen von Früchten, bei Bereitung der essighaltigen Flüssigkeiten, mit denen einzelne Vegetabilien conservirt werden sollen (Gurken, Kapern etc.) [2]), nimmt man mit Vorliebe kupferne Geräthe, damit die Präparate eine schöne Farbe behalten. Gerade aber der Umstand, dass dies möglich, kann gar nicht anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass Spuren von Kupfer in Lösung gelangen, die nun selbst wieder in eigenthümlicher Weise auf den Farbstoff des Vegetabils wirken. Man braucht z. B. nur die im Handel vorkommenden Kapern zu untersuchen, um sich zu überzeugen, dass sie beträchtlichen Gehalt an Kupfer besitzen. An den Unfug, der ausserdem nicht selten von Victualien-Händlern ausgeübt wird, dass sie absichtlich Kupfersalze in saure, für die oben erwähnten Zwecke bestimmte Flüssigkeiten bringen, um ihren Fabrikaten gutes Ansehen zu ertheilen, will ich hier ebenfalls erinnert haben.

---

[1]) Und wie oft treffen wir in käuflichem Essig Spuren von Kupfer, wenn man nicht dieses Metall bei seiner Bereitung möglichst fern gehalten.

[2]) Hiezu ist auch das Trocknen des grünen Thee's auf Kupferplatten zu rechnen. Man wird wohl nicht vergebens bei dieser Substanz auf Kupfer untersuchen, abgesehen davon, dass man als Ursache der eigenthümlichen Färbung des Präparates oft auch noch andere Stoffe durch die Analyse auffindet (Gemische von Berlinerblau und Chromgelb etc.).

Was bei Einwirkung von verdünnten Säuren bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft stattfindet, geschieht auch, wenn statt ersterer solche Flüssigkeiten anwesend, die freies Ammoniak oder einzelne Salze des Ammoniaks enthalten. Auch hier gehen allmählig nachweisbare Mengen von Kupfer in Lösung.

Ebenso findet eine Einwirkung auf Kupfer statt, wenn fette Oele mit demselben in Berührung kommen, auch solche Fette, die bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur starr sind, wenn man sie in geschmolzenem Zustande einwirken lässt. Man erkennt dies schon an der grünen Färbung, die ein Fett unter derartigen Umständen annimmt [1]).

Selbst der sonst so indifferente Alkohol nimmt bei Berührung mit Kupfer, wenn zugleich atmosphärische Luft mitwirken kann, nachweisbare Mengen von Kupfer auf (allerdings wohl nur dadurch, dass er selbst zunächst zu Essigsäure oxydirt wird und diese weiter auf das Kupfer wirkt). Letztere Erfahrung ist bei Ueberwachung der Branntweinfabriken zu berücksichtigen. Es ist zu verlangen, dass die Schlangenröhren und sonstigen Vorrichtungen zur Condensation des Weingeistes, wenn sie aus Kupfer gefertigt sind, gut verzinnt werden [2]). Besonders ist dies nothwendig in den Apparaten, die zur Destillation von Liqueuren bestimmt sind, weil hier oft mit dem Weingeist schon fertige flüchtige organische Säuren mit in das Destillat geführt werden sollen. Wenn kürzlich ein Fall [3]) mitgetheilt wurde, bei dem ein in kupfernen, nicht verzinnten Geräthen destillirtes Kirschwasser heftige Erkrankungen hervorrief, so glaube ich diese Wirkung nicht nur darauf schieben zu müssen, dass überhaupt kleine Mengen von Kupfer (die nachgewiesen wurden) in das Destillat gelangten, sondern ganz besonders darauf verweisen zu müssen, dass hier dieses Kupfer mit der Blausäure des Kirschwassers sich zu Cyankupfer-verbinden konnte.

Man wird behaupten dürfen, dass die vorher gemachten Bemerkungen mehr von theoretischer als practischer Bedeutung wären, dass in den meisten Fällen, mögen nun saure oder ammoniakalische oder fetthaltige Nahrungsmittel u. s. w. in kupfernen Geräthen bereitet werden, nur so minutiöse Mengen von Metall zur Lösung gelangen, dass diese unmöglich eine schädliche Wirkung ausüben können. Dagegen ist aber einzuwenden, dass, wenn letzteres auch für gewöhnlich zutreffen mag, dennoch Verwicklungen möglich sind und vielfach in der Praxis eintreten, unter denen die

---

[1]) Wenn man bei den Arbeitern der Kupferwerkstätten oft an den Kopfhaaren eine grünliche Färbung beobachtet, so ist dieselbe wohl dadurch zu erklären, dass sich in den Haaren kupferhaltiger Staub angesammelt, dessen Kupfer durch das natürliche, oder als Pomade und Haaröl in das Haar gebrachte Fett zu einer intensiv grün gefärbten fettsauren Verbindung des Kupferoxydes umgewandelt wurde.

[2]) Eine schlechte Verzinnung schadet mehr als sie nützt, weil sie die nicht mit Zinn überzogenen Stellen nur um so mehr geneigt macht, chemisch angegriffen zu werden.

[3]) Vergl. Apotheker. Jahrg. 5. No. 22.

Menge des aufgenommenen Stoffes grösser, die Verbindungsform, in der er gelöst wird, energischer wirkend gefunden werden. Sollten aber selbst niemals so grosse Mengen Kupfer unter den vorgeführten Umständen gelöst werden können, dass sie schädliche Folgen veranlassen müssen, so kann hier eine Besprechung jener Möglichkeiten schon deshalb nicht überflüssig erscheinen, als sie als Beispiele dafür dienen werden, wie kleine Mengen Kupfer, die man etwa bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung gefunden hat, in das Untersuchungsobject, ohne dass die Absicht eines Verbrechens vorlag, gelangen konnten.

§. 115. Die vorher genannten Kupferpräparate sind theilweise schon als solche löslich (Kupfervitriol, neutrales essigsaures Kupferoxyd etc.), die übrigen gehen sicher mit den Flüssigkeiten, denen sie im thierischen Körper begegnen, wenigstens theilweise in Lösung. Dass reines metallisches Kupfer, wenn es in den Darm von Thieren kommt, in kleinen Mengen gelöst wird, kann, glaube ich, nicht geläugnet werden [1]). Kupferne Gegenstände, wenn sie zufällig verschluckt wurden, zeigen, wo sie per anum wieder fortgeschafft werden, sich auf ihrer Oberfläche afficirt, dass aber unter solchen Umständen so grosse Mengen des Metalles zur Resorption kämen, dass diese Intoxicationserscheinungen hervorzurufen vermöchten, ist nicht anzunehmen. (Höchstens falls sie durch mechanische Einflüsse im Körper zurückgehalten würden und dann etwa chronische Vergiftungen hervorriefen. Indessen beweist auch hier die Erfahrung, dass in solchen Fällen das Kupfer mit einer Hülle von Schwefelkupfer umgeben wird, die, wenn auch nicht ganz indifferent, so doch wenig löslich ist.) Dagegen will man üble Folgen beobachtet haben, wo an künstlichen Gebissen Einfassungen von Kupfer angebracht waren; es begünstigt eben im Munde der Zutritt von Sauerstoff das Gelöstwerden. Eine besondere Verwandschaft zum Chlor, wie sie beim Quecksilberoxydul und beim Silber und Blei existirt, ist allerdings (wenn auch in geringerem Grade) beim Kupferoxydul vorhanden, doch sind die Verbindungen desselben sehr unbeständig und zur Oxydation geneigt. Die Kupferoxydverbindungen sind weit weniger als die des Silberoxydes und der Quecksilberoxyde zur Reduction geneigt.

Kupferlösungen haben beim Zusammenkommen mit Albuminaten grosse Neigung ihr Kupfer an diese abzugeben. Eiweiss wird durch Kupferoxydsalze coagulirt, thierische Gewebe gehen theilweise mit denselben in einen mehr verdichteten Zustand über. Im Verlaufe des Darmtractus werden die im Speisebrei entstehenden Albuminatverbindungen, wie Bielicki nachgewiesen hat, allmählig zersetzt, das Eiweiss resorbirt. Ob die Resorption des Kupfers, seine Aufnahme ins Blut ebenfalls in Form einer Albuminatverbindung geschehe, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Sicher ist dagegen, dass es überhaupt ins Blut gelangt und dass es aus diesem wiederum vorzugsweise in der Leber abgeschieden wird. Der Gehalt der Leber an

---

[1]) Toussaint (Caspar's Vierteljahrsehr. f. gerichtl. Medicin, B. 12, p. 228) behauptet das Gegentheil.

Kupfer zeigt sich bei Vergiftung mit diesem Metalle grösser, als ihrem Gehalte an Blut correspondirt. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt, wie es scheint, grösstentheils durch die Galle. Dass das Kupfer im untern Theile des Darms in Schwefelmetall übergehe und als solches mit den Faeces entleert wird, wird von Husemann und Anderen behauptet. Ein kleiner Theil des Kupfers scheint auch mit dem Harne, vielleicht auch mit dem Speichel aus dem Körper entfernt zu werden.

§. 116. Acute Vergiftungen durch Kupfer mit tödlichem Ausgange sind selten, weil meistens sehr schnell der grössere Theil des Giftes wieder durch Erbrechen fortgeschafft wird; man hat dabei alle Theile des Darmes entzündet gefunden, mitunter an den Schleimhäuten desselben blaue, grüne oder braune Flecken. (Ictrische Färbung der Haut und des Harnes.) Chronische Vergiftungen mit tödlichem Ausgange sind ebenfalls nicht sehr häufig, oder mindestens weit seltener, als durch Blei und Quecksilber bewirkte. Auch bei längerer Zufuhr von kleinen Mengen von Kupferverbindungen findet sich die Magen- und Darmschleimhaut ziemlich stark afficirt, theilweise im Zustande der Entzündung. Diese Veränderungen verschwinden aber meistens bald wieder, sobald in der Zufuhr eine Unterbrechung eintritt. Nur bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung steht tödlicher Ausgang zu befürchten.

§. 117. Sind Gemische organischer Stoffe mit Kupferverbindungen chemisch zu untersuchen, so liefert die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure alles Kupfer als Chlorid in Lösung, allenfalls mit Ausnahme einzelner Silicate. Die wässerige Lösung dunstet beim Kochen kein Kupfersalz ab. Soll sie mit Schwefelwasserstoff später untersucht werden, so ist dafür Sorge zu tragen, dass nur wenig freie Säure vorhanden sei.

§. 118. In diesem Falle wird das in der Flüssigkeit vorhandene Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelkupfer präcipitirt. Um sicher zu sein, dass die Präcipitation vollendet sei, kann man, nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt, mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser das Filtrat (gleiche Volumina) verdünnen und sehen, ob dann noch erneuerte Abscheidung von Schwefelkupfer erfolge. Es wird früher als das Schwefelarsen und Schwefelantimon aus der Lösung gefällt.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer ist etwas geneigt, sich an der Luft zu oxydiren und als schwefelsaures Kupferoxyd wieder in Lösung zu gehen. Es muss deshalb schnell und bei möglichstem Abschluss von Luft abfiltrirt und mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser ausgewaschen werden, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält. In Ammoniak ist Schwefelkupfer bei Luftabschluss kaum löslich, in Schwefelammonium etwas [1]), wenn es frisch gefällt und noch etwas feucht ist. Cyankaliumlösung löst. Am leichtesten löst es sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd.

---

[1]) Vergl. Bloxam im „Apotheker". Jahrg. 5. p. 262.

§. 119. Die entstehende Lösung ist blaugrün; dieselbe wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, anhängende organische Substanzen durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak beseitigt. Der Rückstand wird dann im Wasser gelöst und kann nun an folgenden Reactionen erkannt werden:

1. Aetzammoniakflüssigkeit bringt einen bläulichen Niederschlag hervor, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht lösen muss zu tieflasurblauer Lösung.

2. Gelbes Blutlaugensalz verursacht in der mit wenig Salzsäure versetzten Flüssigkeit einen braunrothen Niederschlag. Bei sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht nur eine röthliche Färbung, die man besonders deutlich sieht, wenn man ein weisses Blatt Papier hinter das Reagensglas bringt. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Ammoniaklösung ab.

3. Metallisches Eisen fällt Kupfer. In verdünnten Lösungen überzieht sich ein blankes Eisenstück (Messerklinge) mit einer rothen Schicht von Kupfer. Husemann giebt an, dass auch bei Verdünnungen von 1:15000 der Niederschlag erfolgt.

Auch Zink fällt Kupfer aus seinen Lösungen, namentlich wenn sich dieses in einem Platingefässe befindet, in das man den Zinkstab eintaucht. Hier schlägt sich das Kupfer auf dem Platin nieder. Nach Husemann kann noch $^1/_{250}$ Gran, in einigen Tropfen Wasser gelöst, so nachgewiesen werden. Flüchtige Verbindungen, dem Arsen- und Antimonwasserstoff correspondirend, treten bei Einwirkung von Zink und verdünnter Säure auf Kupferlösungen nicht auf. Sehr vollständig kann man das Kupfer namentlich aus der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit abscheiden, wenn man diese in einen Platintiegel bringt, den man zum negativen Pol einer Bunsen'schen Batterie von 1—2 Plattenpaaren macht und in dem man einen starken Platindrath bis zur Mitte der Flüssigkeit eingetaucht, welchen man als positive Electrode dienen lässt. Man lässt den Strom etwa 3 Stunden wirken. (Es ist dies dasselbe Princip, welches Gibbs zur quantitativen Bestimmung des Kupfers sehr geeignet fand.[1]) Diese Methode kann auch direct auf die durch Salzsäure und chlorsaures Kali vorbereitete Flüssigkeit angewendet werden. Sie dürfte, wenn die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, gestatten, die kleinsten Mengen Kupfer, welche überhaupt nachweisbar sind, sichtbar zu machen.

Hat man grössere Mengen der Kupferlösung zur Verfügung, so kann man auch noch folgende Versuche anstellen:

4. Kali- und Natronlauge bringen in verdünnten kalten Lösungen grünliche Niederschläge hervor, die sich beim Erhitzen (in der Flüssigkeit) schwarz färben. Kocht man ein Gemisch von Kupfersalz, Kalihydrat und Traubenzucker (derselbe verhindert wie auch Weinsäure die Fällung des

[1]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 334.

Oxydhydrates), so entsteht ein gelber Niederschlag von Oxydulhydrat, der bei längerem Kochen zu rothem wasserfreien Oxydul wird. Selbst schon bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur erfolgt Abscheidung des gelben Niederschlages.

5. Kohlensaures Kali, Natron und kohlensaurer Baryt bringen blaugrüne Niederschläge hervor, die beim Erhitzen ebenfalls schwarz werden.

6. Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Aetzammoniak, nur dass die Lösung im Ueberschusse des Reagens nicht voll so tief blau gefärbt ist, wie bei diesem.

7. Jodkalium und Rhodankalium fällen weisse Niederschläge, resp. von Kupferjodür und Kupferrhodanür. Bei Anwendung des ersteren Reagens ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod.

8. Schwefelammonium wirkt ähnlich dem Schwefelwasserstoff, löst aber leicht einen Theil des Schwefelkupfers.

9. Der Weingeist- oder Gasflamme ertheilen Kupfersalze blaue oder grüne Färbungen, die im Spectralapparat gesehen, sich durch einzelne Linien besonders auszeichnen [1]).

10. Glasflüssen ertheilen Kupferoxydsalze blaugrüne Färbung, die Gläser färben sich, der Reductionsflamme ausgesetzt, roth.

§. 120. Werden kupferhaltige organische Gemenge ausgetrocknet, dann verbrannt, so lässt sich aus der Asche (resp. Kohle) mittelst kochender Salpetersäure Kupfer ausziehen, indessen ist hiebei doch Gelegenheit zu Verlusten, da beim Erhitzen Spuren von Kupfer in Form von Kupferchlorid verflüchtigt werden können (was man schon an der grünen Färbung erkennt, die die Flamme kupferhaltiger organischer Stoffe beim Verbrennen zeigt); vielleicht auch dass das metallische Kupfer etwas flüchtig ist (namentlich im Momente, wo es aus seinen Verbindungen reducirt wird). Auch ein Verpuffen solcher Gemenge mit chlorsaurem oder salpetersaurem Salz lässt sich nicht so bewerkstelligen, dass nicht, allerdings sehr kleine Spuren von Kupfer dabei verloren gingen. Der Verlust ist jedenfalls unter diesen Umständen sehr gering und da andererseits die bei der Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unzersetzt bleibenden Antheile der organischen Substanz einer vollständigen Fällung des Schwefelkupfers mittelst Schwefelwasserstoffs entgegen wirken können [2]), so wird sich immer-

[1]) Vergl. hierüber Simber's Mittheilungen in Poggendorff's Annal. d. Phys. B. 115, p. 242.

[2]) Vergl. Bechamp im Annal. d'Hyg. et de Méd. legale. Jan. 1860. Nach ihm soll die Fällung durch Schwefelwasserstoff vollständiger sein, wenn man vorher mit Ammoniak übersättigt. Selbstverständlich geht unter diesen Umständen auch alles Eisen in den Niederschlag. Es muss derselbe daher wieder gelöst und das Kupfer für sich aus der sauren Lösung gefällt werden. Uebrigens hatte Bechamp die organische Substanz mit einem Gemische rauchender Salzsäure (3 Theile) und Salpetersäure (1 Theil) zerstört. Ein Auszug seiner Arbeit befindet sich in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 1., p. 119.

hin das Verpuffen mit salpetersaurem Salze für manche Fälle als die vortheilhaftere Methode empfehlen. Das Kupfer wird bei dieser Gelegenheit, je nach der Menge des angewendeten salpetersauren Salzes und je nach der Temperatur, die man eingehalten hat, als Kupferoxyd oder als salpetersaures Kupferoxyd (in Doppelverbindung mit unzersetztem salpetersaurem Salz) zurückbleiben. Ersteres ist unlöslich, schwarz, letzteres löslich. Soll der Rückstand der Verpuffung weiter untersucht werden, so ist es gut, vorher die Salpetersäure und besonders die salpetrige Säure fortzuschaffen.

Namentlich empfehle ich den Weg durch Verpuffung dort einzuschlagen, wo man mit Zucker eingekochte Früchte, Confituren u. dergl. auf Kupfer prüfen soll. Man kann wohl kaum eine lästigere Arbeit finden, als das Zerstören solcher zuckerreicher Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, da bei jedem neuen Zusatz des chlorsauren Kalis, selbst wenn er in noch so kleinen Mengen erfolgt, ein starkes Aufschäumen und Ueberschäumen in der Flüssigkeit stattfindet.

§. **121**. Auch um Brod auf Kupfervitriol zu untersuchen, empfehle ich diese Methode. Will man schnell darüber orientirt sein, ob bei einer Brodsorte Kupfervitriolgehalt zu erwarten sei, so kann man ein Verfahren benutzen, welches Hadon in Vorschlag gebracht[1]). Man soll das zu untersuchende Brod zunächst mit Wasser erschöpfen, woran wenig Kupfersalz abgegeben wird. Das in Wasser Unlösliche soll später mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz deutliche röthliche Färbung annehmen. Brod, in dem 10 Gramm Kupfervitriol auf 1 Pfund vorhanden waren, gab die Reaction noch, was allerdings nicht viel heissen will.

§. **122**. In manchen Fällen lässt sich in einem Nahrungsmittel, in Medicamenten (Pflanzenauszügen etc.), die man schnell auf Kupfer untersuchen will, dieses dadurch auffinden, dass man, wenn nöthig, die Substanz in essigsäurehaltigem Wasser auflöst oder mittelst desselben extrahirt (wenn die Substanz von vorne herein flüssig, nur mit Essigsäure ansäuert) und dann eine Zeit lang (eine halbe bis mehrere Stunden) einen blanken Eisenstab hineinstellt, der sich, wenn nicht zu geringe Spuren vorhanden, nach jener Zeit überkupfert zeigt. Nach Hager[2]) ist der Versuch so anzustellen, dass man in die Flüssigkeit einen Platindraht setzt, den man an einem Ende wie eine Spiralfeder umgebogen und durch dessen Windungen man ein Stück Eisendraht gesteckt hat. Das Kupfer schlägt sich unter diesen Umständen auf dem Platin nieder. Der Platindraht kann mit Wasser abgespritzt, dann mit etwas Salpetersäure erwärmt werden, das in letzterer sich lösende Kupfer mit Ammoniak etc. nachgewiesen werden.

§. **123**. Um kupferhaltigen Branntwein auf seinen Kupfergehalt zu untersuchen, empfiehlt Varentrapp in demselben ein Stückchen Butter 12—14 Stunden liegen zu lassen, welches nach dieser Zeit sich grün

---

[1]) Chem. News. 1862, No. 146, p. 116. Im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2., p. 97.

[2]) Pharm. Centralhalle, Jahrg. 1863, No. 35.

gefärbt zeigt. Natürlich kann diese Methode keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Ich würde nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure den Alkohol abdunsten und den wässrigen Rückstand dem electrolytischen Versuche (§. 119. 3.) unterwerfen.

§. **124.** Dass bei allen Untersuchungen auf Kupfer mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit dafür gesorgt werden muss, zufällige Verunreinigung der Materialien (destillirtes Wasser, Filtrirpapier, Kali- und Natronsalze etc.) mit Kupfer zu vermeiden, ist schon früher besprochen.

§. **125.** Ist Kupfer bei einer gerichtlichen Untersuchung gefunden, so entsteht zunächst die Frage, konnte in dem Object derselben Kupfer als normaler Bestandtheil des ganzen Objectes oder eines seiner Gemengtheile vorhanden sein. Abgesehen von den mineralischen Stoffen, für die sich kaum etwas Allgemeines hinsichtlich dieser Frage aufstellen lässt, wären hiebei namentlich diejenigen Gemengtheile ins Auge zu fassen, welche ihren Ursprung dem Pflanzen- oder Thierreiche verdanken. Die bezügliche Literatur ist eine ziemlich umfangreiche[1]) und mitunter kommen Widersprüche vor, die nur dadurch zu lösen sind, dass man sich vergegenwärtigt, dass die von den einzelnen Autoren angestellten Versuche nicht nach gleicher Methode und nicht alle mit derselben Genauigkeit ausgeführt wurden. Als erwiesen dürfen wir wohl Folgendes annehmen:

1) dass in einzelnen Thieren (Cancer vulgaris, Sepien, Helix pomatia, Unio pictorum, Limulus Cyclops) Kupfer vorhanden, welches als wesentlicher Bestandtheil angesehen werden kann;

2) dass in einzelnen Theilen des Körpers höherer Thiere häufig ein Gehalt an Kupfer angetroffen wird (Leber und Milz). Ich vermeide es absichtlich, hier die in der Literatur vorliegenden Zahlenangaben wiederzugeben, da ich nicht im Stande bin, darüber zu urtheilen, wie weit dieselben zuverlässig sind.

Mit Untersuchungen über die Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche haben sich Meissner, später namentlich Sarzeau, Commaille und Wicke beschäftigt. Sarzeau hat für etwa 200 Vegetabilien einen Gehalt an Kupfer dargethan. Ob wir dadurch berechtigt werden, an eine universelle Verbreitung des Kupfers durch die Pflanzenwelt zu glauben, muss dahin gestellt bleiben[2]). Sicher ist, dass, wenn das Kupfer als normaler

[1]) Ich will, was die älteren Arbeiten über diesen Gegenstand betrifft, auf Gmelin's Handbuch der Chemie, Band 5 (Phyto- und Zoochemie), p. 144, 185, 202, 40 und 76, sowie auf Gorup-Besanez's Lehrbuch der physiolog. Chemie, p. 125, 349, 660 und 66, hinweisen. Von neueren Arbeiten will ich hier hervorheben: Ulex' Mitth. in der pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, p. 322, denen aber Noellner widerspricht. (Ch. Ctrbl. Jg. 11.) — Bechamp's Arbeit, welche zu entgegengesetzten Resultaten wie diejenige Ulex' führte, hat schon wegen des eingehaltenen Experimentirverfahrens nur untergeordnetes Interesse. (Vergl. a. a. O.) Endlich ist zu nennen Wicke's Bericht in den „Göttinger gelehrten Anzeigen". 1865.

[2]) Der Umstand, dass man in käuflicher Pottasche aus den verschiedensten Bezugsquellen wohl selten vergeblich nach Kupfer suchen wird, trotzdem sicher

Bestandtheil vorkäme, doch seine Menge in den meisten Fällen so verschwindend klein ist, dass es grosse Uebung erfordert, dasselbe nur überhaupt aufzufinden. Andererseits ist durch die Versuche von John, Hopff u. A. dargethan, dass unter abnormen Verhältnissen einzelne Pflanzen grössere Mengen von Kupfer aufnehmen können (z. B. wenn dieselben mit Kupferlösungen begossen werden, wobei sie indessen auch kränkeln und sogar absterben). Wenn nicht geläugnet werden kann, dass in einzelnen Bodenarten sicher Kupfer vorhanden, so wäre auch denkbar, dass nur dort, wo dies der Fall, in die Pflanzen zufällig Kupfer gelange.

Ich will hier endlich noch andeuten, dass nach Versuchen von Durocher und Malagutti, die durch Field und Piesse bestätigt wurden, ein Kupfergehalt des Meerwassers unzweifelhaft ist.

Schon diese Andeutungen werden genügend beweisen, dass, um darzuthun, bei einer gerichtlichen Untersuchung gefundenes Kupfer sei nicht normaler Bestandtheil des Objectes, eine quantitative Bestimmung seiner Menge wünschenswerth ist. Dasselbe gilt dort, wo behauptet wird, Ursache des Kupfergehaltes einer untersuchten Substanz sei Anwendung kupferner Geräthe bei Präparation derselben (Speisen, Medicamente etc.). Man wird dann in manchen Fällen einer Gegenprobe bedürfen, zu der man das Object in der Weise sich darstellt, in der man den fraglichen Stoff bereitet glaubt und bei der man den unter solchen Umständen vorkommenden Kupfergehalt festzustellen sucht. Nur wo sehr bedeutende Mengen von Kupfer nachgewiesen werden können, hat man Grund, die Möglichkeit einer Vergiftung durch dasselbe anzunehmen.

§. **126.** Bei bereits beerdigt gewesenen Leichen ist, falls sie Kupfer enthalten, zu prüfen, ob auch die Erde, in welcher sie gebettet waren, kupferhaltig und falls dem so ist, ob von diesem Stoffe in das Wasserextract der Erde übergehe.

§. **127.** Als Corpus delicti bei einer Kupfervergiftung kann man eine Probe des Metalles, auf Eisen oder Platin niedergeschlagen, einreichen.

§. **128.** Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form bei einer Vergiftung das Kupfer in den Organismus gelangte, mögen folgende Angaben über die wichtigeren Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen dienen:

Metallisches Kupfer, ausgezeichnet durch seine rothe Farbe, krystallisirt mitunter in Würfeln und Octaëdern. Es schmilzt bei 1090° C. (Daniel — Plattner giebt an 1173° C.), sein spec. Gewicht variirt je nach der Form, in der es vorliegt, zwischen 7,720—8,952. Es ist sehr dehnbar und lässt sich leicht schweissen. Gewöhnliches Kupfer ist weit weniger geneigt zur Oxydation als das Eisen. An der feuchten kohlensäurehaltigen Luft und in kohlensäurehaltigem Wasser überkleidet es sich allerdings allmählig mit einer Schicht von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, an trockner Luft aber und in luftfreiem Wasser hält es sich bei

lange nicht überall bei der Darstellung derselben kupferne Geräthe in Anwendung gezogen werden, möchte allerdings mit für jene Annahme sprechen. Bekanntlich dienen in den verschiedenen Gegenden der Erde, in denen Pottasche fabricirt wird, sehr verschiedene Pflanzen dazu.

gewöhnlicher Temperatur unverändert[1]). Beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich anfangs mit einer rothen Schicht von Oxydul, später mit schwarzem (oxydulhaltigem) Oxyd. Bei längerer Berührung mit Wasser ertheilt es diesem einen eigenthümlichen sogenannten Kupfergeschmack, ohne dass sich gelöstes Kupfer in der Flüssigkeit anderweitig nachweisen liesse. In einzelnen verdünnten Säuren (Essigsäure) löst es sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. Das gewöhnliche (gegossene oder gehämmerte) Kupfer ist in Salzsäure schwer löslich, auch in verdünnter Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, indem es vorübergehend verschiedene Verbindungsformen (Schwefelkupfer, Oxysulfide etc.) durcheilt, deren Existenz sich durch dunkle Färbung der Oberfläche zu erkennen giebt. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, die schon im verdünnten Zustande das Metall löst. Ammoniak und seine Salze lösen bei Gegenwart von Luft das Kupfer. Schwefelwasserstoff färbt es auf der Oberfläche unter Umwandlung zu Schwefelkupfer schwarz. Vor dem Löthrohre erhitzt, färbt Kupfer die Flamme grün. Ueber die Legirungen des Kupfers siehe u. A. Otto's Ausführliches Lehrb. d. anorg. Chem. Abth. II., B. 3, 3te Aufl., p. 275.

Das Kupferoxydul ist roth, als Oxydulhydrat gelb, beide unlöslich in Wasser; in Ammoniak und Säure farblos löslich. Die warm bereitete Lösung in Salzsäure setzt beim Erkalten weissen krystallinischen Bodensatz von Chlorür ab. Die Salze sind farblos oder röthlich, aber sehr geneigt, sich höher zu oxydiren und dann grün oder blau zu werden. In den Lösungen des Kupferoxyduls bringt:

Gelbes Blutlaugensalz weissen, schnell roth werdenden Niederschlag hervor,
Rothes Blutlaugensalz rothbraunen,
Jodkalium weissen, ohne dass sich die darüber stehende Flüssigkeit bräunt,
Rhodankalium weissen Niederschlag.
Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarzen,
Kali und Natron gelben, beim Erhitzen roth werdenden,
Ammoniak keinen Niederschlag.

Kupferoxydulverbindungen färben die Boraxperle, wenn sie sich nicht zugleich oxydiren, braunroth.

Kupferoxyd ist schwarzbraun bis schwarz, in Wasser unlöslich, in Säuren und Ammoniakliquor zu grün oder blau gefärbten Lösungen löslich. Es wird durch Wasserstoff leicht zu Metall reducirt, ebenso beim Glühen mit Soda und Kohle u. s. w. — Die Hydrate sind grün oder blaugrün, besitzen theilweise lebhafte Farbe (Bremerblau) und sind in Säuren und Ammoniakliquor ebenfalls leicht löslich, in verdünnter Natronlauge unlöslich. Das Verhalten der Lösungen gegen Reagentien ist bereits besprochen. Seine Salze sind blau oder grün; das schwefelsaure, salpetersaure, neutrale essigsaure Salz sind in Wasser löslich (Lösungen schmecken widerlich metallisch), die kohlensauren, phosphorsauren, basisch essigsauren, arsenigsauren Salze etc. sind schwer löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt für gewöhnlich in blauen ein- und eingliedrigen Krystallen mit 5 Atomen Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist fast farblos, aber sehr geneigt, wieder Krystallwasser zu binden. Es ist in etwa 3 Theilen kaltem und ½ Theil warmem Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Sie zeigt natürlich neben den Reactionen des Kupferoxydes diejenigen der Schwefelsäure.

§. 129. Die Trennung des Kupferoxydes von Bleioxyd lässt sich mittelst Schwefelsäure, von Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Chloride oder Salzsäure, von Quecksilberoxyd durch Verflüchtigen des letzteren bewerkstelligen. Zur Trennung von Zinn und Antimon kann man die

[1]) Nur das gefällte oder reducirte pulverförmige Kupfer verwandelt sich an der Luft zu Oxydul.

Schwerlöslichkeit des Zinn- und Antimonoxydes in Salpetersäure benutzen und das Arsen lässt sich neben dem Kupfer leicht durch das Verhalten des Arsens im Marsh'schen Apparate einerseits und die Reactionen des Kupfers gegen Ammoniak und gelbes Blutlaugensalz andrerseits nachweisen. Auch der Schwerlöslichkeit des Schwefelkupfers in Ammoniak ist hier zu gedenken.

§. 130. Quantitative Bestimmung des Kupfers. Die Bestimmung des Kupfers kann man entweder in der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereiteten Lösung vornehmen, oder in dem eingeäscherten resp. verpufften Rückstande der zu untersuchenden Substanz. In ersterem Falle wird es empfehlenswerth sein, zunächst mittelst Schwefelwasserstoff aus nicht zu saurer Lösung Schwefelkupfer zu fällen, dieses in rauchender Salpetersäure aufzulösen, die erhaltene Solution zur Trockne zu bringen und im bedeckten Porzellan- oder Platintiegel[1]) anfangs gelinde zu erhitzen, später stark zu glühen, bis keine Zersetzungsproducte der Salpetersäure mehr entweichen. Der Rückstand ist Kupferoxyd, welches man direct wägen kann. Sollten dem Schwefelniederschlage organische Stoffe beigemengt gewesen sein, so könnte das Kupferoxyd theilweise zu Oxydul reducirt worden sein. Um den dadurch bedingten Fehler zu umgehen, befeuchtet man den Glührückstand, nachdem er erkaltet, wiederum mit etwas rauchender Salpetersäure, erhitzt aufs Neue und wägt erst den hier bleibenden Rückstand, dessen Oxydul wieder zu Oxyd umgewandelt worden.

Hat man in dem Aschen- oder Verpuffungsrückstande organischer Substanzen Kupfer quantitativ zu bestimmen, so löst man diesen, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure, in Wasser und fällt als Schwefelkupfer, um dieses in der angegebenen Weise weiter in Kupferoxyd überzuführen und als solches zu wägen.

Hat man ausser Kupferoxyd keine durch Natron fällbare Substanz in Lösung (kein Eisenoxyd oder Eisenoxydul), so kann man auch die verdünnte salpetersaure Lösung, ohne vorher Schwefelkupfer zu fällen, direct mit verdünnter Natronlauge als Kupferoxyd präcipitiren. Man erhitzt dieselbe bis nahe zum Kochen, setzt nun so lange Natronlauge hinzu, als ein Niederschlag entsteht, erhitzt die Flüssigkeit einige Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, lässt absetzen, filtrirt, bringt den Niederschlag wieder in die Schale, übergiesst mit Wasser und erhitzt zum Sieden, lässt wiederum absetzen und so mehrmals. Der Niederschlag wird zuletzt auf einem Filter gesammelt, getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt, seine Asche mit dem Niederschlage in einen Platintiegel gebracht, der Tiegel bedeckt[2]) und heftig geglüht. Das erhaltene Kupferoxyd muss man über Schwefelsäure erkalten lassen und dann wägen. 100 Theile desselben entsprechen 79,85 Theilen Kupfer. Sollte von

[1]) Den man wegen des heftigen Spritzens in einen zweiten bedeckten Tiegel stellen kann.

[2]) Um Einwirkung reducirender Gase zu verhindern.

solchen Oxyden, die durch Natron fällbar sind, nur Eisenoxyd oder Eisenoxydul vorhanden sein, so könnte man, nachdem man durch Erhitzen mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kali das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt hat, letzteres durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak entfernen [1]) und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd mit Natronlauge fällen.

Sonstige gewichts- und maass-analytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers sind in Fresenius Anleitung zur quant. Analyse einzusehen (Aufl. 5, p. 273).

Bei Untersuchungen von thierischen und pflanzlichen Stoffen auf ihren normalen Gehalt an Kupfer wird man oft in den Fall kommen, dass bei sehr kleinen Mengen des letzteren Schwefelwasserstoff, Natron u. s. w. keinen Niederschlag mehr geben. Um in solchen, nur Spuren enthaltenden Substanzen den Kupfergehalt wenigstens annähernd festzustellen, kann man sich einer colorimetrischen Probe bedienen, die darin besteht, dass man die fragliche Lösung auf ein bekanntes aber möglichst kleines Volum bringt, mit einem bestimmten Volum Aetzammoniakliquor versetzt (jedoch so viel, dass freies Ammoniak in der Flüssigkeit ist) und nun die Intensität der blauen Farbe dieser ammoniakalischen Lösungen mit derjenigen anderer ammoniakalischen Kupferlösungen vergleicht, deren Kupfergehalt man kennt. Ulex hatte sich bei seinen (a. a. O.) erwähnten Versuchen einer ammoniakalischen Kupferlösung bedient, die in 100 CC. 0,01 Gramm Kupfer enthielt. Obige Flüssigkeit wurde so lange verdünnt, bis ihre Farbenintensität derjenigen der zu untersuchenden Lösung gleich kam, dann das Volum bestimmt und darnach die vorhandene Kupfermenge berechnet. Selbstverständlich müssen die Gefässe, in denen man die Flüssigkeiten vergleicht, aus gleichem Glase fabricirt, gleich gross und gleich gestaltet sein.

Wismuth.

§. **131.** Die Anwendung des Wismuths in der Technik ist eine seltene, nur in den physikalischen und chemischen Laboratorien hat man etwas häufiger mit diesem Metalle und seinen Verbindungen zu thun. Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Bismuthum nitricum basicum seu praecipitatum; Wismuthpräcipitat, Magisterium Bismuthi) ist eins der häufiger angewendeten Heilmittel. Basisch kohlensaures Wismuthoxyd und das basische Chlorid finden als weisse Schminke Benutzung. Vergiftungen mit Wismuthsalzen gehören schon aus den angegebenen

[1]) Da aber mit dem Eisenoxyd eine kleine Menge Kupferoxyd gefällt wird, so muss man den Niederschlag wiederum in Salzsäure lösen, aufs Neue mit Ammoniak fällen und dies so lange wiederholen, als noch das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt erscheint. Die hier resultirenden kupferhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeiten werden dem ersten Filtrate zugemengt und mit Natron behandelt.

Gründen zu den Seltenheiten, um so mehr als die in der Medicin vorzugsweise benutzte Verbindung sicher eine sehr langsam und schwer lösliche ist, die in verhältnissmässig grossen Dosen vertragen werden kann (man giebt neuerdings bis zu einer halben Drachme = 2 Gramm und mehr auf einmal). Das als Schminke benutzte Präparat dürfte, wenn es rein ist, ebenfalls bei äusserlicher Application kaum nachtheilige Einflüsse ausüben. Wenn wir diesen Gegenstand hier überhaupt berühren, so geschieht es vor Allem deshalb, weil bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal als Arznei genossene Wismuthverbindungen dem Chemiker begegnen und dann leicht zu Verwechslungen mit anderen Metallen veranlassen könnten. Am leichtesten könnten noch einmal durch Verwechslung einzelne für sich lösliche neutrale Wismuthsalze (namentlich das neutrale Nitrat) Vergiftungen hervorbringen.

§. 132. Bei diesen kann man die Eigenschaft hervorheben, dass sie mit wässrigen Flüssigkeiten zu basischem und saurem Salz zerfallen, von denen das letztere löslich ist und schon durch seine bedeutende Acidität giftig wirken müsste. Ausserdem ist zu bemerken, dass alle in der Natur vorkommenden Wismutherze arsenhaltig sind, und dass dieses Arsen schwer vom Wismuth zu trennen ist, auch in die meisten Verbindungen desselben mit übergeht. Wenn man beim Gebrauch von Wismuthpräparaten (Wismuthschminke) früher mitunter üble Folgen beobachtet haben will (Cardialgie etc.), so ist fraglich, wie viel dieser vermeintlichen Wirkung auf das Wismuthsalz und wie viel auf die Arsenbeimengung fällt.

Ueber die Veränderungen, die der Darm durch die gewöhnlichen schwer löslichen Wismuthpräparate erfährt, wissen wir nichts Bestimmtes. Auch über die Einflüsse der neutralen Wismuthsalze lässt sich kaum etwas Charakteristisches sagen. Noch weniger wissen wir über die Form, in der das Wismuth zur Resorption gelangt, und über die Umstände, unter denen diese überhaupt geschieht. Dass eine partielle Aufnahme in die Saftcirculation selbst beim Gebrauch von Bismuthum nitricum basicum erfolgen könne, scheint aus Versuchen Orfila's hervorzugehen. Derselbe beobachtete einige Male nach Genuss von Wismuthpräcipitat Anwesenheit von Wismuth in Harn, Milz und Leber. Das als Medicament genossene Wismuthpräcipitat wird wohl sicher zum grösseren Theile wieder durch den Darm aus dem Körper entfernt, nachdem es in diesem in Schwefelwismuth verwandelt worden.

§. 133. Beim Zerstören organischer Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird das Wismuthpräcipitat, das basisch kohlensaure Wismuthoxyd, auch fein vertheiltes Wismuthmetall und Schwefelwismuth allmählig als Chlorid gelöst, ohne dass bei der obwaltenden Temperatur ein Verlust durch Verflüchtigung zu befürchten wäre. Nur beim Abdampfen concentrirter Lösungen des Chlorides erfolgt ein kleiner Verlust. Da die Lösung wohl immer schliesslich noch einen Rückhalt freier Säure besitzt, so ist in den wenigsten Fällen eine Abscheidung von basischem Salz beim Erkalten zu befürchten, welche zu einer Verwechslung mit Silber oder

Blei veranlassen könnte. Dagegen wird diese Lösung, wenn sie nicht allzu sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von basischem Salz liefern, der vom analog entstehenden Antimonniederschlage durch seine Unlöslichkeit in Weinsäure unterschieden werden kann.

Erfolgt ein solcher Niederschlag, so kann man denselben abfiltriren, wiederum in möglichst wenig Salz- oder Salpetersäure lösen und mit dieser Lösung die weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen.

§. **134**. Die obige Lösung, auch diejenige, aus welcher schon ein Theil des Wismuths als basisches Salz abgeschieden wurde, giebt mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag von Wismuthsulfid. Dieser Niederschlag hat einige Neigung, sich an der Luft zu oxydiren, muss deshalb möglichst schnell und bei Gegenwart von etwas Schwefelwasserstoff abfiltrirt, auch mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden. Er ist in Ammoniak- und Ammoniaksalzlösungen, Schwefelammonium und in Schwefelalkalien unlöslich, in concentrirter Salpetersäure und auch in concentrirter Salzsäure[1]) löslich.

§. **135**. Die Lösung in der einen oder andern dieser Säuren wird vorsichtig zur Trockne gebracht, der Rückstand unter Zusatz von 2—3 Tropfen der betreffenden Säure wieder in 5—10 CC. Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung muss folgende Reactionen geben:

1. Mit einem Ueberschuss von Wasser zusammengebracht, muss sie einen weissen Niederschlag von basischem Salz geben. Hat man salzsaure Lösung, so darf diese mit Alkohol keinen Niederschlag liefern (Unterschied von Bleichlorid). Auch darf die alkoholische Lösung des Wismuthchlorides mit Schwefelsäure kein Präcipitat bilden.

2. Alkalien, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisse Niederschläge, resp. Oxydhydrat oder basisch kohlensaures Salz. Auch kohlensaures Ammoniak fällt, löst aber den Niederschlag, wenn es im nicht zu grossen Ueberschuss angewendet ist, nur spurweise wieder auf (Unterschied von Kupfer). Ebenso fällt Ammoniak ziemlich vollständig. Alle diese Niederschläge lösen sich in Kali nicht (Unterschied von Bleioxyd). Beim Erhitzen werden die Niederschläge gelb, indem wasserfreies Wismuthoxyd entsteht. Auch beim Erhitzen des durch Kalilauge gefällten Hydrates mit überschüssigem Kali bei der Siedetemperatur des Wassers geht jenes langsam in wasserfreies Oxyd über.

3. Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge unlöslich, in Salpetersäure löslich ist (Unterschied von Blei).

4. Wismuthsalze mit Soda in der Reductionsflamme des Löthrohres auf Kohle erhitzt, werden zu weissem, deutlich krystallinischem, sprödem

[1]) Um a priori einer Verwechslung mit Silber oder Blei vorzubeugen, empfiehlt sich die Salzsäure. Andererseits würde eine Salpetersäurelösung des Silbers und Bleies die später zu beschreibende Abscheidung von basischem Salze, die für Wismuth charakteristisch ist, beim Verdünnen nicht geben. Lösungen von Chlorblei und Salzsäure geben beim Verdünnen, wie oben gesagt, eine Abscheidung von krystallinischem Bleichlorid.

Metallkorn reducirt. Schwefelwismuth wird durch Cyankalium (5 Theile) zu Metall reducirt. Aus Lösungen wird Wismuth durch Zink abgeschieden und zwar früher als Arsen. Will man Wismuthpräparate auf Arsen prüfen, so muss man so lange warten, bis alles Wismuth reducirt ist. Erst dann kann man hoffen, dass flüchtiger Arsenwasserstoff entstehen wird. Indessen findet hiebei die Bildung von festem Arsenwasserstoff in reichlichem Maasse statt. Wismuth, in der Oxydationsflamme erhitzt, giebt gelben Beschlag von Wismuthoxyd.

Minder charakteristisch sind folgende Proben:

5. Blutlaugensalz giebt weissen Niederschlag,

6. Jodkalium gelbbraunen, auf Zusatz von Wasser allmählig gelbroth werdenden Niederschlag.

Die Wismuthsalze sind farblos, wenn ihre Säure farblos ist.

§. **136.** Die Trennung des Wismuths von Arsen, Antimon, Zinn und Gold kann durch Behandlung der Sulfurete mit Schwefelammonium bewerkstelligt werden, auch durch Erhitzen der Sulfurete mit Soda und Schwefel und späteres Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei Wismuthsulfid ungelöst bleibt.

Von Quecksilber lässt sich das Wismuth mit Hülfe der Hitze, bei der ersteres verflüchtigt wird, trennen. Auch das Verhalten der Sulfurete der beiden Metalle gegen Salpetersäure ist ein verschiedenartiges.

Von Silber und Blei (Queeksilberoxydul) zu trennen, kann das verschiedene Verhalten der Chloride gegen Alkohol benutzt werden. Zur Trennung von Kupfer kann man das verschiedene Verhalten der beiderseitigen Chloride gegen Wasser verwerthen. Beim Verdünnen einer nur wenig freie Säure und ausserdem Chlornatrium haltenden Lösung der beiden Chloride mit Wasser wird weisses basisches Wismuthchlorid gefällt, Kupfer bleibt in Lösung. Zu qualitativer Nachweisung beider wird man sich auch des verschiedenen Verhaltens der Nitrate der Metalle gegen kohlensaures Ammoniak bedienen. Versetzt man eine Lösung der salpetersauren Salze mit letzterem Reagens im Uebersehuss, so fällt basisch kohlensaures Wismuthoxyd, während zugleich eine blaue Kupferlösung entsteht. Indessen ist im Niederschlage etwas Kupfer mitgefällt und in der Flüssigkeit wenig Wismuth gelöst geblieben. Eine Wismuth-Kupferlösung mit etwas Chlorammonium, und dann mit Aetzammoniakliquor im Ueberschuss versetzt, giebt einen weissliehen Niederschlag von basischem Wismuthsalz, während das Kupfer in Lösung bleibt (bis auf eine sehr geringe Menge, die mit in den Niederschlag übergeht.

§. **137.** Als Corpus delicti stelle man ein Körnchen von metallischem Wismuth dar. Ausserdem kann man auch einen Theil des Schwefelwismuths als solches einreichen.

§. **138.** Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht am Besten aus der salpetersauren (nicht schwefel- oder salzsauren) Lösung, indem man diese mit Wasser verdünnt, dann eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss hinzubringt, eine

Zeit lang zum Sieden erhitzt und endlich den weissen Niederschlag auf dem Filter aussüsst. Das getrocknete basisch kohlensaure Wismuthoxyd wird vom Filter genommen, das Filter für sich verbrannt, seine Asche dem kohlensauren Wismuthoxyde zugesetzt und beide nun im Porzellantiegel geglüht. Das zurück bleibende Wismuthoxyd wird gewogen; es enthält 89,655 % Wismuth.

Auch das trockne salpetersaure Wismuthoxyd (basisches wie neutrales) hinterlässt beim Glühen Wismuthoxyd. Sonstige Bestimmungsmethoden sind in Fresenius, Anleit. zur quant. Anal., p. 283, einzusehen.

Kadmium.

§. 139. Auch dieses Metall hat für uns geringe Bedeutung. Das Metall selbst wird hie und da zu leicht schmelzbaren Legirungen (Zahnplomben etc.) angewendet. Einzelne seiner Verbindungen (schwefelsaures Kadmiumoxyd und Jodkadmium) werden selten in der Medicin benutzt; Schwefelkadmium (jaune brillante) hat man neuerdings hie und da als Malerfarbe eingeführt. Die wichtigste Anwendung, die Kadmiumpräparate zu technischen Zwecken erfahren, ist die des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodkadmiums in der Photographie.

Hinsichtlich der Wirkung auf den Organismus, der Resorption und der Abscheidung aus dem Körper scheint das Kadmium völlig dem Zink zu gleichen, bei dessen Besprechung wir auf diese Verhältnisse näher eingehen werden.

§. 140. Die Zerstörungsmethode organischer Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert uns schliesslich das Kadmium, in welcher Form es auch ursprünglich beigemengt war, als Kadmiumchlorid in Lösung. Letztere zersetzt sich bei starkem Eindampfen und es verflüchtigt sich dann auch etwas Kadmiumchlorid. Beim Verdünnen der neutralen Lösung scheidet sich kein basisches Kadmiumsalz ab.

Die Methode durch Verpuffen mit salpetersaurem Salz giebt einen Rückstand, in dem entweder (in Salz- oder Salpetersäure lösliches) Kadmiumoxyd oder unzersetztes (in Wasser lösliches) salpetersaures Kadmiumoxyd vorhanden. Glühen von kadmiumhaltigen organischen Körpern ohne Zusatz von Oxydationsmitteln ist zu vermeiden, da das reducirte Kadmium zu den leichter flüchtigen Metallen gehört.

Auch auf dialytischem Wege konnte Marmé Kadmium leicht abtrennen[1]).

§. 141. Aus den wässrigen Lösungen des Chlorkadmiums oder salpetersauren Kadmiumoxydes wird auch bei Gegenwart von freier Säure mittelst Schwefelwasserstoffs gelbes Schwefelkadmium gefällt. Letzteres gleicht hinsichtlich seiner Farbe dem Dreifach-Schwefelarsen, unterscheidet sich von demselben aber durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak.

[1]) Zeitschr. f. rat. Med. Jahrg. 1867.

Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelalkalien, auch in Cyankaliumlösung. In concentrirter Salzsäure ist es löslich, auch in Salpetersäure und in kochender verdünnter Schwefelsäure (1:5). Letztere Eigenthümlichkeit kann nach Hoffmann [1]) benutzt werden, um Schwefelkadmium von Schwefelkupfer zu trennen. Mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt, bleibt das Schwefelkadmium ungelöst zurück (Unterschied von Arsen, Antimon, Zinn). Schwefelkadmium mit Cyankalium erhitzt wird nicht reducirt.

§. **142.** Die Lösungen des Kadmiums in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure verhalten sich gegen Reagentien folgendermassen:

1. Kali- und Natronlauge fällen weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst, dessen Fällung aber durch Weinsäure verhindert wird. Kocht man verdünnte weinsäure- und kalihaltige Lösungen, so scheidet sich weisses Kadmiumoxydhydrat ab. Das Kadmiumoxydhydrat wird beim Glühen zu braunem, wasserfreiem Oxyd.

2. Ammoniak fällt weiss und löst, im Ueberschusse zugesetzt, leicht.

3. Kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisses basisch kohlensaures Salz, welches sich bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, auch in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht löst.

4. Blutlaugensalz giebt weissen in Kali unlöslichen Niederschlag,

5. Phosphorsaures Natron weissen Niederschlag (in neutralen Lösungen),

6. Oxalsäure weissen Niederschlag,

7. Chromsaures Kali in verdünnten Lösungen, auch wenn sie neutral sind, keinen Niederschlag (Unterschied von Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth etc.).

8. Kadmiumsalze mit Soda und Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohres erhitzt, werden zu Metall reducirt. Auch Kupfer schlägt aus Lösungen nieder (Methode von Reinsch). Man löst den blaugrünen Beschlag nach Marmé in concentrirter Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, entfernt das Schwefelkupfer durch Cyankalium und behält dann ungelöst in der Flüssigkeit das gelbe Schwefelkadmium. Das Metall ist leicht flüchtig (nächst dem Quecksilber das am leichtesten flüchtige Metall), sein Dampf, mit atmosphärischer Luft in Berührung, oxydirt sich zu braunem Kadmiumoxyd. Erhitzt man Kadmium mit der Oxydationsflamme auf Kohle, so überzieht sich diese bald mit einem weit ausgebreiteten braunen, bläulich gesäumten Beschlage (Pfauenschweifbeschlag).

Die Kadmiumsalze sind farblos, falls ihre Säure ungefärbt ist.

§. **143.** Die wichtigste Reaction des Kadmiums ist diejenige mit Schwefelwasserstoff. Man reicht deshalb bei einer einschlägigen Untersuchung als Corpus delicti neben etwas reducirtem Kadmium auch etwas Schwefelkadmium ein.

§. **144.** Bei Anstellung der oben erwähnten Experimente ist eine Verwechslung mit anderen Metallen dieser Gruppe kaum möglich. Die-

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm., B. 115, p. 286.

jenigen, auf die besonders Rücksicht genommen werden muss, sind Arsen und Zinn; wie das Kadmium von diesen unterschieden und getrennt werden kann, ist bereits oben entwickelt.

Kommt Kadmium einmal mit Quecksilber gemeinschaftlich vor, so kann die Trennung in Form des Sulfuretes mittelst Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Von Kupfer zu trennen, kann man sich ausser des bereits bezeichneten Weges auch des verschiedenartigen Verhaltens der beiderseitigen Sulfurete gegen verdünnte Schwefelsäure bedienen. Zur Trennung vom Bleioxyd und Wismuthoxyd kann man das verschiedene Verhalten der basisch kohlensauren Salze gegen Cyankalium benutzen [1]). Die betreffende Lösung wird mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschusse versetzt, dann eine Lösung von Cyankalium (die kein Schwefelkalium enthalten darf) zugesetzt, und nun eine Zeit lang erwärmt. Kohlensaures Bleioxyd und Wismuthoxyd bleiben ungelöst, Kadmium löst sich als Doppelcyanür. Wäre Silber und Kupfer zugegen gewesen, so würden (bei nicht zu sauren Lösungen) auch diese beiden Metalle mit dem Kadmium als Doppelcyanür in Lösung gegangen sein. Die gemischte Lösung würde nun auf Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction einen Niederschlag von Cyansilber geben, während sich Cyankupfer und Cyankadmium bei Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen würden.

§. 145. Die quantitative Bestimmung des Kadmiums kann man so vornehmen, dass man mittelst kohlensauren Natrons aus der kochenden Lösung basisch kohlensaures Kadmiumoxyd fällt, dieses auf einem Filter aus möglichst dünnem Papier sammelt und auswäscht, trocknet, den Niederschlag möglichst vollständig abkratzt und dann das Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak befeuchtet und wieder trocknet. Man verbrennt später das Filter, giebt die Asche zusammen mit dem basisch kohlensauren Kadmiumoxyde in einen Porzellantiegel, bedeckt denselben und glüht. Das zurück bleibende Kadmiumoxyd wird gewogen; es enthält in 100 Theilen 87,5 Theile Kadmium. Auch als Schwefelkadmium kann man fällen, dieses auf tarirtem Filter abfiltriren, mit Schwefelkohlenstoff oder schwefligsaurem Natron von anhängendem Schwefel befreien. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält in 100 Theilen 77,78 Theile Kadmium.

Zink.

§. 146. Absichtliche Vergiftungen mit schwefelsaurem Zink (weisser Vitriol, Galizienstein, Kupferrauch, Zincum sulfuricum, Vitriolum album) sind nicht gerade selten vorgekommen; zu zufälligen Vergiftungen dürften ausser dem genannten Sulfate vorzugsweise das in der Färberei

[1]) Vergl. Fresenius und Haidlen in Annal. d. Chem. u. Pharm., B. 43, p. 129.

und Medicin benutzte Chlorzink (Zincum chloratum s. muriaticum, Butyrum Zinci), das namentlich in der Photographie benutzte Jodzink, das als Malerfarbe benutzte Zinkoxyd (Zinkweiss, Zincum oxydatum, Flores Zinci) und basisch kohlensaure Zinkoxyd Gelegenheit bieten. Auch Geräthe aus metallischem Zink, Zinkstaub aus metallurgischen Werkstätten, ferner das von Dächern, mit Zinkplatten gedeckt, herablaufende Regenwasser sind zu erwähnen [1]). Minder wichtig sind für uns einzelne Zinkoxyd haltige Farben, z. B. Rinmann's Grün, ferner das in der Medicin angewendete essigsaure und baldriansaure Zinkoxyd (Zincum aceticum et valerianicum), das Zincum cyanatum und ferrocyanatum, (Zinkoxychlorid als Zahnkitt,) Zinklegirungen — Messing, Neusilber etc. Eine Zeit lang fanden sich im Handel Kautschuckgegenstände, namentlich Saugepfropfen mit 40—50 % Zinkoxyd.

§. **147**. In seinem Verhalten gegen den thierischen Organismus gleicht das Zink nach manchen Richtungen hin dem Kupfer, auch ist bereits auf die nahe Uebereinstimmung in der Wirkung des Zinks und Kadmiums aufmerksam gemacht worden. Wie die löslichen Verbindungen des Kupfers, so scheinen auch die des Zinks und Kadmiums im Körper schnell zur Wirkung zu gelangen und diese sich zunächst durch eine Veränderung der Albuminate zu manifestiren, bei welcher sicher ebenso wie beim Kupfer in Wasser schwer lösliche Zink- und Kadmiumverbindungen entstehen. Lieberkühn hat eine Eiweissverbindung des Zinks näher untersucht, die 4,7 % Zinkoxyd enthielt. Wahrscheinlich ist, dass diese Combinationen im weiteren Verlauf des Darmes allmählig wieder zersetzt werden und dass sowohl Zink als Kadmium ins Blut aufgenommen werden. In welcher Form dies vor sich geht, ist ebenso wenig untersucht als beim Kupfer. Constante Veränderungen des Blutes hat man weder bei Vergiftungen mit Zink noch mit Kadmium aufgefunden.

Nach Einführung in den thierischen Körper ist Zink und Kadmium beobachtet worden, u. A. im Harn, in der Leber und Milz; Kadmium von Marmé auch im Hirn, in den Nieren und im Herzen. Berücksichtigt man die chemischen Eigenthümlichkeiten des Zinks, die Leichtlöslichkeit des Metalles sowohl wie seiner meisten Verbindungen, theils in Wasser, theils in schwach sauren, auch alkalischen Flüssigkeiten, die geringere Neigung des Zinks, namentlich bei Gegenwart von Säuren, in Schwefelzink überzugehen, so darf man wohl annehmen, dass seine Aufnahme in der Saftcirculation schnell und vielleicht selbst vollständiger wie beim Kupfer erfolgen müsse, dabei aber auch seine Abscheidung aus dem Organismus

[1]) Es ist hier allerdings bei weitem weniger Furcht nöthig als bei Wasser, welches mit metallischem Blei in Berührung war. Sehr bald überzieht sich das der Atmosphäre ausgesetzte Zinkblech mit einer zusammenhängenden, fest anliegenden Schicht von sehr schwer löslichem basisch kohlensaurem Zinkoxyd, die das darunter gelegene Metall vor weiterer Einwirkung schützt, selbst aber nur in äusserst geringer Menge vom Wasser aufgenommen wird. (Pettenkofer — Dingler's polyt. Journal, B. 145, p. 296.)

minder langsam stattfinden dürfte. Auch für Kadmium hat Marmé nachgewiesen, dass die Elimination bald beginne und hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) durch die Nieren erfolge.

Bei Einführung grösserer Mengen von Zink- und Kadmiumpräparaten, namentlich löslichen, in den Magen, sieht man meistens sehr schnell Erbrechen eintreten, durch welches der grössere Theil des Giftes wiederum fortgeschafft wird, später folgen gewöhnlich flüssige oft blutige Stühle. Hat eine acute Zink- oder Kadmiumvergiftung tödlichen Ausgang gehabt, so findet sich die Schleimhaut des Magens meistens mehr oder minder entzündet (Gastritis) [1]). Bei Arbeitern, welche in Zinkweissfabriken arbeiten, ist hie und da eine katarrhalische Affection des Darmkanales beobachtet, meist aber ohne schlimmere Folgen. Ueber bei Menschen beobachtete Vergiftungen mit Chlorzink siehe Hensell [2]). Im Ganzen müssen sowohl Chlorzink als Chlorkadmium als ziemlich energisch wirkende Salze bezeichnet werden, bei denen sich neben den Symptomen, wie sie den übrigen löslichen Verbindungen beider Metalle zukommen, auch noch eine corrodirende Wirkung nachweisen lässt.

§. **148.** Chemisch können wir das Zink als Uebergangsglied zu einer andern Gruppe von Elementen betrachten, die namentlich vom Standpunkte des Analytikers ihre Berechtigung besitzt. Während die bis jetzt vorgeführten Metalle aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff leicht abgeschieden werden, selbst wenn diese durch freie Mineralsäuren stark saure Reaction angenommen hatten, so wird das Zink aus der mit Mineralsäuren angesäuerten Lösung nicht, wohl aber aus der, gewisse organische Säuren haltenden Lösung (Essigsäure, Milchsäure etc.) als Schwefelzink präcipitirt, ausserdem aber auch aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit. Letztere Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung (Schwefelammonium), theilt das Zink mit den nächstfolgenden Metallen.

§. **149.** Die Zerstörung der mit Zinkverbindungen gemengten organischen Substanzen durch chlorsaures Kali und Salzsäure liefert uns das Zink, es möge in welcher der gewöhnlicheren Formen es wolle, vorliegen, als Chlorid. Die zur Zerstörung nothwendige Temperatur reicht wohl kaum hin, auch nur Spuren von Zinkchlorid zu verflüchtigen. Etwas derartiges wird aber statthaben, wenn man die Lösung später zur Trockne bringt. Die saure Lösung, die man bei Benutzung der Methode erhält, scheidet weder beim Erkalten noch Verdünnen einen zinkhaltigen Niederschlag aus.

§. **150.** Da sie freie Salzsäure enthält, wird auch durch Schwefelwasserstoff in ihr nur dann ein Niederschlag entstehen, wenn zugleich eines

---

[1]) Ueber Veränderung einzelner Organe, die Michaelis nach fortgesetztem Genuss von Zinkoxyd eintreten sah, vergl. Archiv f. physiol. Heilkunde, Jahrg. 10, p. 128.

[2]) Vergl. in der Berliner klin. Wochenschr., Jahrg. 3, 1866, p. 191.

der früher besprochenen Metalle zugegen ist. Diese Eigenthümlichkeit bietet ein vortreffliches Mittel dar, das Zink von den früher abgehandelten Metallen zu trennen. Versetzt man, nachdem man aus der nicht allzu stark sauren Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Substanzen präcipitirt und filtrirt hat, das Filtrat, oder falls kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff erfolgte, die Originallösung mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak, so dass alle freie Salzsäure in Chlorid übergeführt wird und in der Flüssigkeit nur freie Essigsäure vorhanden bleibt, so wird nun, wenn man durch erneuertes Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch (farbloses) Schwefelammonium dafür gesorgt hat, dass genügend disponibler Schwefelwasserstoff vorhanden, das Zink als weisses Schwefelzink präcipitirt. Wäre zugleich Eisen, Mangan, Chrom u. a. zugegen, so würden diese Metalle in Lösung bleiben, so lange nicht alle Essigsäure durch Schwefelammonium neutralisirt worden.

Das Schwefelzink muss möglichst schnell abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden, da es sonst an der Luft leicht zu, in Wasser löslichem schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt wird.

Auch solchergestalt könnte man die Präcipitation des Schwefelzinks vornehmen, dass man die freie Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit neutralisirt (wobei ein geringer Ueberschuss der letzteren anzuwenden ist), dann Schwefelammonium zufügt. Mit dem Schwefelzink werden unter diesen Umständen auch Schwefeleisen, eventuell Chromoxydhydrat, Thonerdehydrat, Schwefelnickel, -kobalt und -mangan gefällt. Wegen des fast nie zu vermeidenden Eisengehaltes ist der Niederschlag meist grau oder schwärzlich. Um letzteren zu entfernen, filtrirt man, nachdem der Niederschlag sich gebildet hat, schnell ab, wäscht aus und bringt den noch feuchten Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure zusammen, mit der man unter mehrfachem Agitiren eine Zeit lang stehen lässt. Man filtrirt, nachdem der Niederschlag eine helle Farbe angenommen hat.

Das Schwefelzink ist unlöslich in Schwefelammonium, Ammoniakliquor und auch in Kalilauge (Unterschied von Thonerde, die übrigens auch in Essigsäure löslich ist), unlöslich in mässig concentrirter Essigsäure. Es ist schwer löslich in Salzsäure; in Salpetersäure leicht löslich; auch in mässig concentrirter warmer Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

§. 151. Um eine Lösung zu erzielen, in der sich das Zink weiter constatiren lässt, kann man entweder direct in Salpeter- oder Schwefelsäure lösen, oder vorher das Schwefelzink durch Rösten im Porzellantiegel zu Zinkoxyd umwandeln und dieses in Schwefelsäure (nicht Salzsäure), der man etwas Salpetersäure zugesetzt hat [1]), lösen. Aus der Lösung wird der Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Eindampfen möglichst entfernt. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand giebt folgende Reactionen:

[1]) Man richtet das Quantum des Säuregemisches so ein, dass das Zinkoxyd möglichst genau durch Schwefelsäure neutralisirt wird und nur Salpetersäure im freien Zustande vorhanden ist.

1. Kali- und Natronlauge, auch Ammoniak fällen weisses Zinkoxydhydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst (Unterschied von Kadmium), aus diesen Lösungen aber beim Kochen derselben mehr oder minder vollständig wieder abgeschieden wird.

2. Kohlensaures Kali oder Natron fällen weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd, welches bei Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Dieses Präcipitat giebt, abfiltrirt und getrocknet, bei vorsichtigem Erhitzen seine Kohlensäure ab. Das erhaltene Zinkoxyd ist weiss und feuerbeständig, es leuchtet beim Glühen lebhaft (auch nachdem es wieder erkaltet ist, leuchtet es im Dunkeln noch eine Zeit lang nach). Während es erhitzt ist, nimmt es eine gelbe Farbe an, die es beim Erkalten wieder verliert. (Kadmiumoxyd wird beim Erhitzen braun und bleibt auch beim Erkalten so gefärbt.)

3. Kohlensaures Ammoniak fällt zwar auch, löst aber, im Ueberschuss angewendet, wieder auf (Unterschied von Kadmium).

4. Blutlaugensalz giebt einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. In Kalilauge ist dieser Niederschlag beim Kochen löslich, aus der filtrirten Lösung wird er durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction wieder gefällt. Nach der Правила soll direct die salzsaure Lösung, welche auf die Metalle der vorigen Gruppe untersucht war, dadurch auf Zink geprüft werden, dass man mit Blutlaugensalz versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt, nach genügendem Auswaschen in warmer Kalilauge löst, die Lösung filtrirt und dann das Filtrat wieder mit Salzsäure sauer macht. Das nun wieder präcipitirte Ferrocyanzink soll als Corpus delicti eingereicht werden. Da diese Methode die Untersuchung auf andere giftige Metalle der folgenden Gruppe erschwert, auch zufällig vorhandenes Eisen diese Reaction undeutlich macht, so kann ich dieselbe nicht besonders empfehlen.

5. Beim Erhitzen von Zinkpräparaten mit Soda vor dem Löthrohre auf Kohle wird, falls die Reductionsflamme angewendet wird, Zink reducirt. Da das Metall ziemlich leicht flüchtig, so wird dasselbe grösstentheils dampfförmig entweichen und dabei theilweise wieder zu Zinkoxyd oxydirt werden. Letzteres breitet sich als gelber, nach dem Erkalten weisser Beschlag weit über die Kohle aus.

Eine der charakteristischsten Reactionen des Zinkes bleibt die oben bezeichnete gegen Schwefelwasserstoff. Dieselbe gestattet ausserdem, das Zink von vielen andern Metallen zu trennen. Wollte man Zink dadurch von den organischen Substanzen trennen, dass man mit salpetersaurem Salz verpufft, so muss man durch ziemlich reichlichen Zusatz von Soda dafür sorgen, dass kein Zink an Chlor gebunden bleibt, da sonst hie und da Zinkchlorid entweichen könnte. Will man organische Substanzen, in denen man Zink aufsuchen will, geradeswegs durch Verbrennen für sich zerstören, so ist daran zu erinnern, dass hier nicht allein Zinkchlorid, sondern auch reducirtes Zink durch Verflüchtigung verloren gehen könnte.

§. 152. Vor einigen Jahren wurde man darauf aufmerksam, dass manche im Handel vorkommende Kautschukgegenstände einen beträchtlichen Gehalt an Zinkoxyd besassen. Bei Anwendung der Saugepfropfen aus verfälschtem Kautschuk bei der künstlichen Ernährung von Kindern wurden von einzelnen ärztlichen Autoritäten Erkrankungen beobachtet, die sie nur auf Kosten des Zinkoxydes schreiben konnten. In manchen Ländern ist aus diesem Grunde der Verkauf solcher zinkoxydhaltiger Saugepfropfen verboten worden. Hat man einmal Kautschuk auf eine Beimengung von Zinkoxyd zu prüfen, so empfehle ich, in einem Porzellantiegel Salpeter zu schmelzen und in die geschmolzene Masse von dem fein zerschnittenen Kautschuk zu kleinen Portionen allmählig einzutragen. Die nach dem Verpuffen rückständige Masse wird später in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand wieder gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und dann das Zink mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium präcipitirt. Sollte der aus essigsaurer Lösung präcipitirte Schwefelwasserstoffniederschlag schwarz gefärbt sein, so wäre an eine Beimengung von Bleiweiss zu denken.

§. 153. Wenn bei einer gerichtlichen Untersuchung Zink gefunden worden, so kann man als Corpus delicti ausser dem Ferrocyanzinkniederschlage noch eine Probe Schwefelzink einreichen.

§. 154. Ist Zink gefunden, so fallen Bedenken, wie die für das Kupfer geäusserten, dass dasselbe als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers auftreten könne, fort. Auch im Pflanzenreiche ist Zink nur ganz vereinzelt nachgewiesen (Viola calaminaria, Abart der Viola lutea Smith)[1]). In den Leichen bleibt es lange nachweisbar. Wird es gefunden, so bleibt die Frage zu entscheiden, ob es nicht als Brechmittel gereicht worden, oder ob es nicht in Form von Chlorid zum Einbalsamiren der Leiche benutzt sei.

§. 155. Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form das Zink in den Organismus gelangte, dienen folgende Angaben über die hier bemerkenswerthen Eigenschaften des Metalles und seiner Verbindungen:

Metallisches Zink ist von bläulich weisser Farbe und starkem Metallglanz, blättrig krystallinisch und bei gewöhnlicher Temperatur spröde. Spec. Gew. = 7,03—7,2. Schmelzpunkt = 412° C.; bei höherer Temperatur verdampft es. An der Luft verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd; an trockner Luft hält es sich ziemlich unverändert, an feuchter, namentlich kohlensäurehaltiger überzieht es sich mit einer weissen Kruste von basisch kohlensaurem Zinkoxyd.

Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure lösen Zink, auch verdünnte Essigsäure u. a. schwächere Säuren, jedoch beginnt die Einwirkung der Säuren um so langsamer, je reiner das Zink ist. Einmal durch eine Säure angeätztes Zink, oder ein solches, welches man mit einem ganz dünnen Ueberzuge von Platin versehen, wird sogleich gelöst. Die Lösungen enthalten das Zinkoxydsalz der betreffenden Säure. Auch die wässrigen Lösungen der Alkalien greifen in der Wärme das Zink an, namentlich ist die Einwirkung derselben ziemlich energisch, wenn das Zink durch Berührung mit Platin oder Eisen stärker positiv erregt wird. Die entstehenden Lösungen enthalten eine Verbindung von Alkali mit Zinkoxyd. Sie werden bei längerem Kochen unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat

[1]) Braun im Chem. Centralbl., Jahrg. 1854, p. 173.

zersetzt. Zinkoxyd (Zinkblumen, Zinkweiss) ist weiss oder gelblich, meistens amorph, sein Verhalten in der Wärme schon früher besprochen [1]). In Wasser ist es kaum spurweise löslich, verbindet sich mit demselben aber zu Hydrat. In Säuren, auch in Alkalilaugen, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak ist es löslich, die Lösungen sind farblos. Verhalten derselben bereits früher besprochen.

Die Salze des Zinkoxydes sind farblos, so lange die Säure ungefärbt. Das kohlensaure und basisch kohlensaure Salz (Zinkspath und Galmei), das neutrale phosphorsaure und oxalsaure Salz sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die Carbonate theilen mit dem Zinkoxyd die meisten Reactionen, sind aber in Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure löslich, und entlassen auch beim Glühen Kohlensäure, indem sie zu Zinkoxyd werden. Das salpetersaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser löslich. Letzteres krystallisirt für gewöhnlich mit 7 Atomen Wasser in geraden vierseitigen Prismen des zwei- und einaxigen Systemes und wird unter dem Namen Zinkvitriol (Galizienstein, Zincum sulfuricum) mehrfach in der Technik angewendet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwei Theilen Wasser; bei der Siedetemperatur bedarf es kaum einen Theil. Seine Lösungen reagiren sauer, sie werden durch Schwefelwasserstoff nur theilweise zerlegt. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, später erfährt es selbst eine Zersetzung, indem Zinkoxyd hinterbleibt, schweflige Säure und Sauerstoff entweichen.

Auch das essigsaure Zinkoxyd ist in Wasser löslich, es krystallisirt meistens in fettglänzenden Krystallschuppen. Auch das baldriansaure Zinkoxyd krystallisirt in solchen fettglänzenden Schuppen, dasselbe verbreitet beim Aufbewahren an der Luft den Geruch der Baldriansäure.

Chlorzink und Jodzink sind beide farblos, letzteres Salz erfährt aber bei längerem Aufbewahren leicht eine Zersetzung, in Folge welcher es von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt wird. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und zählen zu den am meisten hygroskopischen Salzen, die bekannt sind. Auch in Weingeist sind sie löslich. Die wässrigen Lösungen geben die oben beschriebenen Reactionen der Zinkoxydsalze und ausserdem diejenigen gebundenen Jodes und Chlors. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen dieser Stoffe erfahren dieselben leicht eine Zersetzung, namentlich wenn man über freiem Feuer erhitzt und versucht, den Rückstand wasserfrei zu erhalten. Ein Theil der Haloidverbindung geht in Zinkoxyd über; letzteres verbindet sich seinerseits weiter mit dem unzersetzten Antheil zu Zinkoxychlorid und Oxyjodid. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt das Oxychlorid und Oxyjodid einen Theil des Zinkchlorides oder Jodides ab, welches sich verflüchtigt, indem vorzugsweise nur Zinkoxyd zurückbleibt. Beim Mischen einer syrupdicken Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd beobachtet man sehr bald ein Erstarren der Masse. Es entsteht ein Oxychlorid, welches fast unlöslich in Wasser ist. Solche Zinkoxychloride sind neuerdings als Ausfüllung hohler Zähne angewendet.

Concentrirte Zinkchloridlösung macht Cellulose stark aufquellen und führt sie in eine Substanz über, welche durch freies Jod blau gefärbt wird.

§. 156. Quantitative Bestimmung des Zinks kann am besten durch Fällung als Schwefelzink oder als kohlensaures Zinkoxyd geschehen. Ersteres kann, wenn es im Uebrigen rein genug ist, von überschüssigem Schwefel durch Glühen im Wasserstoffstrome befreiet und dann gewogen werden. Die Einzelheiten dieses Glühverfahrens sind bereits

[1]) Die Fähigkeit, in der Hitze gefärbt, beim Erkalten wieder hell zu werden, theilt das Zinkoxyd mit dem Oxyde des neu entdeckten Indiums. Bei diesem tritt die Erscheinung noch weit auffälliger ein.

beim Blei besprochen worden[1]). Eine Reduction des Schwefelzinks findet hiebei nicht statt. Da bei Gegenwart von Magnesia diese leicht durch den Schwefelwasserstoff mitgefällt werden könnte, so muss dafür gesorgt werden, dass in der Flüssigkeit, aus der das Schwefelzink präcipitirt werden soll, reichliche Mengen von Chlorammonium, die das Mitgefälltwerden des Magnesiums verhindern, vorhanden sind.

Hat man im Niederschlage des Schwefelzinks Gegenwart von beigemengten organischen Stoffen zu fürchten, so ist es besser, letztere durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure erst zu vernichten und sich schliesslich eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Zinkoxyd (Chlorzink) zu verschaffen, aus der man mittelst kohlensauren Natrons das Zink als basisch kohlensaures Salz fällt. Für letztere Operation können die beim Kadmium beschriebenen Handgriffe benutzt werden (§. 145). Der Niederschlag wird später, wie beim Kadmium erwähnt, durch Glühen im Porzellantiegel in Zinkoxyd umgewandelt und als solches gewogen.

Will man direct aus einer Zinkoxydlösung durch kohlensaures Natron das Zink präcipitiren, so ist daran zu erinnern, dass Gegenwart von Ammoniaksalzen die vollständige Fällung hindert. Man muss, im Falle diese zugegen sein sollten, einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden und mit diesem zur Trockne verdunsten, um so das Ammoniak als kohlensaures Ammoniak zu verflüchtigen. Uebrigens ist es bei Gegenwart von Ammoniaksalzen stets empfehlenswerth, das Zink als Schwefelzink zu fällen.

Selbstverständlich sind bei quantitativer Bestimmung des Zinks die oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln in Anwendung zu bringen, um das gleichzeitige Mitgefälltwerden von Eisen und Mangan und Thonerde zu hindern.

100 Theile Schwefelzink enthalten 67,03 Zink, 100 Theile Zinkoxyd 80,26 Theile Zink.

Nickel und Kobalt.

§. 157. Es wäre kaum nöthig, diese Metalle hier überhaupt vorzuführen, da vorläufig keine besonderen Besorgnisse vorliegen, dass sie und ihre Präparate zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen dienen werden. Da aber dieselben zu technischen Zwecken benutzt werden, so könnte doch die Gegenwart des einen oder andern im Objecte einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal beobachtet werden.

Von in der Technik benutzten Stoffen, in denen Nickel vorhanden, sind, namentlich die aus Kupfer, Zink und Nickel zummengesetzten Legirungen, die wir als Neusilber, Argentan u. s. w. bezeichnen, beach-

---

[1]) Noch hinzuzufügen wäre, dass das Glühen nicht unnöthig lange fortgesetzt werden darf, weil sonst ein kleiner Verlust unvermeidlich.

tenswerth. Die Frage, inwieweit von Geräthschaften aus diesen Legirungen üble Einflüsse erwartet werden können, ist wohl noch nicht genügend ventilirt worden.

Kobalt dient besonders zur Bereitung einzelner als Farben benutzter Gegenstände, zu denen u. a. das bereits beim Zink erwähnte Rinman'sche Grün, ausserdem aber besonders die unter dem Namen des Zaffer (Kobaltoxyduloxyd) und der Smalte gebräuchlichen Präparate (letztere vorzugsweise ein Kobaltglas, in dem aber stets Arsensäure angetroffen wird — §. 44) Beachtung verdienen. Ausserdem ist an die Benutzung einzelner Kobaltoxydulsalze (salpetersaures) als sympathetische Tinte hier kurz zu erinnern.

§. 158. Ueber die Wirkung der Nickel- und Kobaltpräparate, so weit sie löslich sind, auf den thierischen Körper ist wenig bekannt. Das Wenige ist aus Orfila's Toxicologie und Hasselt's Giftlehre ersichtlich.

§. 159. Für die Trennung des Nickels und Kobalts von organischen Substanzen können im Allgemeinen die beim Zink erwähnten Gesichtspunkte gelten, nur sind beide Metalle bei Weitem weniger flüchtig als das Zink und kann deshalb die Zerstörung beigemengter organischer Stoffe ohne Furcht durch Einäschern bewerkstelligt werden.

§. 160. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen des Nickels, sobald freie Mineralsäuren vorhanden sind, kein Sulfuret. Gegenwart von nicht zu viel freier Essigsäure hindert die Abscheidung von schwarzbraunem Schwefelnickel und Schwefelkobalt nicht (Auswaschen mit chlorammoniumhaltigem Wasser).

Es gleichen diese Metalle insofern dem Zink, mit dem sie auch bei Benutzung der für Zink empfohlenen Abscheidungsmethode durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung präcipitirt werden. Nur wenn viel freie Essigsäure vorhanden, könnte die Fällung, namentlich des Nickels, unvollständig bleiben, während Zink noch vollständig zur Abscheidung käme. Am besten werden Nickel und Kobalt aus neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt. Die Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt sind bei Gegenwart von Luft etwas zur Oxydation (zu schwefelsaurem Salz) geneigt. Werden sie, noch feucht, mit Essigsäure behandelt, so lösen sie sich, wie das Schwefelzink, nicht. Eine Beimengung von einem dieser Sulfurete beim Schwefelzink würde sich unter diesen Umständen dadurch zu erkennen geben, dass der Niederschlag nicht rein weiss, sondern grau und bei irgend grösseren Mengen dunkelgrau bis schwarzgrau gefärbt ist. In Lösungen von Kalihydrat, Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien sind die Niederschläge nicht löslich. Löslich sind sie aber in concentrirter Salz- und Salpetersäure, auch in mässig verdünnter Schwefelsäure.

Die hier entstehenden Lösungen enthalten die betreffenden Oxydulsalze; die des Nickels sind grünlich, die des Kobalts röthlich gefärbt. Beim Abdampfen geben sie resp. grünes und rothes Salz als Rückstand.

Wird letzterer so weit erhitzt, dass er wasserfrei wird, so geht die grüne Farbe des Nickels in gelb, die rothe des Kobalts in blau über.

§. 161. Die Lösungen verhalten sich gegen Reagentien folgendermassen:

A. Nickel.

1. Alkalihydrate fällen grünes Oxydulhydrat, welches in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist (ähnlich dem Kupfer), aus seiner Lösung aber durch grössere Mengen Natronlauge wieder gefällt wird (Kobalt wird aus solcher ammoniakalischen Lösung nicht gefällt).

2. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen und lösen im Ueberschuss wieder zu blauer Flüssigkeit.

3. Kohlensaure Alkalien fällen hellgrünes, basisch kohlensaures Nickeloxydul, welches sie, im Ueberschusse zugesetzt, nicht wieder lösen, welches aber von Ammoniakliquor und Lösungen von kohlensaurem Ammoniak gelöst wird.

4. Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünen Niederschlag.

5. Cyankalium fällt apfelgrünes Cyannickel, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird (Kobalt wird durch Salzsäure nicht wieder gefällt).

6. Oxalsäure fällt langsam grünes Oxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels schwer löslich, in Ammoniak leicht löslich, beim Stehen an der Luft sich wieder abscheidend (Kobalt scheidet sich unter denselben Umständen nicht oder sehr langsam ab).

7. Unterchlorigsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen schwarzblaues Oxydhydrat (bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt erst allmählig — Unterschied von Kobalt). Dasselbe ist in Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und Aetzammoniakflüssigkeit löslich. — Versetzt man essigsaure Lösungen des Nickeloxyduls mit unterchlorigsaurem Natron, so fällt in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber wird Nickeloxydhydrat beim Kochen schwarzblau gefällt. Ist Kobalt zugegen, so fällt der Niederschlag (auch der des Nickels) erst nach dem Neutralisiren mit Soda.

8. Die Phosphorsalz- und Boraxperle färben Nickelsalze bei Anwendung der Oxydationsflamme röthlich, Zinn entfärbt die Perle. Mit Soda auf Kohle kann das Nickel zu weissem magnetischem Metallpulver reducirt werden.

9. Wird ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul dem beim Kupfer beschriebenen electrolytischen Versuche (§. 119) ausgesetzt, so wird es wie das Kupfer vollständig abgeschieden. (Vergl. Gibbs a. a. O.)

B. Kobalt.

1. Alkalihydrate geben blauen Niederschlag, der bald grün, dann blaugrün wird und in Ammoniak löslich ist, dessen Fällung auch durch Ammoniak und Ammoniaksalze verhindert wird.

2. Ammoniakflüssigkeit erzeugt blauen, grün werdenden Niederschlag, im Ueberschusse zu bräunlicher, später dunkler, endlich an der Luft schön roth werdender Flüssigkeit löslich und aus letzterer Lösung durch Natronlauge nicht fällbar. Salmiak hindert die anfängliche Fällung durch Ammoniak.

3. Alkalicarbonate fällen pfirsichblüthrothes basisches Salz.

4. Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso, löst aber im Ueberschusse zu röthlich violetter Flüssigkeit; Salmiak hindert die Fällung.

5. Cyankalium fällt bräunliches Cyanür (aus essigsaurer Lösung vollständig), welches sich im Uebermaasse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung wird weder durch Säuren noch Alkalien ein Niederschlag abgeschieden; Nickel würde präcipitirt. Auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder einer Lösung von Quecksilberoxyd in Cyanquecksilbersolution wird Nickel als Nickeloxydul abgeschieden. Der Niederschlag wird durch Glühen von anhängendem Quecksilbersalz befreit. Die Methode gestattet eine Trennung von Kobalt (welches unter diesen Umständen nicht präcipitirt wird), selbst für die quantitative Analyse kann sie empfohlen werden.

6. Gelbes Blutlaugensalz giebt hellgrünen, rothes Blutlaugensalz braunrothen Niederschlag.

7. Oxalsäure fällt rosarothes krystallinisches Oxalat, in Ammoniakflüssigkeit (bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniaksalzen), auch in kohlensaurem Ammoniak löslich. Aus den ammoniakalischen Lösungen scheidet es sich an der Luft nicht oder doch sehr schwer wieder ab (Unterschied von Nickel).

8. Phosphorsaures Natron liefert violettrothen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

9. Salpetrigsaures Kali im Ueberschuss scheidet bei Gegenwart von etwas freier Essig- oder Salpetersäure gelbes, krystallinisches, salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ab, welches in Salzlösungen und Weingeist schwer löslich ist. Wenn man diese Reaction zur Trennung von Kobalt und Nickel vorgeschlagen, so ist daran zu erinnern, dass nach Untersuchungen von Erdmann[1]) auch Nickel unter solchen Umständen ähnlich gefällt wird, falls zugleich Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze zugegen sind.

10. Unterchlorigsaure Salze fällen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt sogleich schwarzes Kobaltoxydhydrat.

11. Glasflüsse, Borax- und Phosphorsalzperlen werden durch Kobaltsalze schön blau gefärbt. Zinn entfärbt die Perlen nicht.

§. 162. Beim Nickel ist, wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich, die Möglichkeit einer Verwechslung mit Kupfer vorhanden. Das verschiedene Verhalten der salzsauren Lösungen beider gegen Schwefelwasserstoff gestattet sie zu unterscheiden (auch Kupfer und Kobalt).

---

[1]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 161.

Vom Zink könnte man das Nickel durch die in A. 9 angedeutete electrolytische Methode trennen. Auch die Methode Wöhler's [1]) ist dazu brauchbar. Dieselbe beruht darauf, dass Schwefelzink aus der Lösung des Cyanzink-Cyankaliums durch einfach Schwefelkalium gefällt wird, Nickel aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanürs nicht. Man versetzt die fragliche Lösung mit reiner Kalilauge im Ueberschuss, fügt Blausäure hinzu bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann das Schwefelkalium, lässt in mässiger Wärme absetzen, filtrirt, zersetzt das Cyannickelkalium durch Kochen mit Königswasser oder chlorsaurem Kali und Salzsäure, und fällt das Nickel mittelst Natronlauge.

Um Kobalt von Zink zu trennen, ist die Trennungsmethode von Fresenius und Haidlen zu empfehlen [2]). Man versetzt die Lösung mit Cyankalium im Ueberschuss, bis sich der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, kocht, indem man hie und da einen Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure macht, jedoch so, dass die Flüssigkeit nicht sauer wird. Später mischt man Salzsäure hinzu, kocht bis das Kobaltidcyanzink gelöst und die Blausäure ausgetrieben ist, versetzt dann mit Natronlauge im Ueberschuss, kocht bis die Flüssigkeit klar geworden, und fällt zuletzt das Zink mit Schwefelwasserstoff. . Aus der durch Salpetersäure fast neutralisirten Lösung fällt man (nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs) mit möglichst neutraler Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul weisses Kobaltidcyanquecksilber, welches, abfiltrirt und bei Luftzutritt geglüht, Kobaltoxyduloxyd liefert.

Von der Trennung des Nickels und Kobalts ist schon oben die Rede gewesen (§. 161. 5).

Wenn eine Verwechslung von Nickel und Kobalt einerseits, und andrerseits Eisen wegen der schwarzen Farbe der Sulfurete stattfinden könnte, so ist die Trennung von Eisensulfuret mittelst Essigsäure ebenso wie beim Zink möglich.

§. **163.** Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels und Kobalts vergl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, Aufl. 5, p. 222 ff. Beide können aus ihren erwärmten Oxydullösungen, bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen, durch Natronlauge (oder Barytwasser, wenn Schwefelsäure abwesend) als Oxydul gefällt werden, abfiltrirt, geglüht und gewogen. 100 Theile der Niederschläge enthalten 78,62 Theile Metall. (Bekanntlich ist das Atomgewicht des Nickels und Kobalts gleich hoch.) Das hier gewonnene Oxydul kann als Corpus delicti eingegeben werden.

Eisen.

§. **164.** Vergiftungen mit Eisensalzen mögen recht oft versucht sein, da einzelne derselben, z. B. Eisenvitriol, vom Publicum für schädlicher

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. B. 89, p. 376.
[2]) ibid. B. 43, p. 129.

gehalten werden, als sie sind. Fälle, in denen bei solchen absichtlichen Vergiftungen ein tödlicher Ausgang beobachtet worden, sind sehr selten[1]). In einzelnen Fällen hat man von zufälligen Vergiftungen durch Eisenpräparate, namentlich Tinte, gesprochen, doch ist bei der Mehrzahl dieser letzteren nach meiner Ansicht zu wenig Gewicht auf die Frage gelegt, ob es sich hier um eine reine Wirkung des gerbsauren Eisens handele, oder ob nicht auch andere schädliche Gemengtheile der Flüssigkeit an der Wirkung participirt haben. Im Handel ist Tinte mit beträchtlichem Gehalt an Kupfervitriol nicht selten, ebenso findet sich, besonders in den sogenannten Alizarintinten, viel Oxalsäure und hie und da setzen gewissenlose Fabrikanten, um dem Schimmeln ihrer Waare vorzubeugen, Quecksilbersublimat zu derselben.

§. 165. Wo Vergiftungen mit Eisenverbindungen bisher angenommen wurden, haben die löslichen Präparate des Eisens, das schwefelsaure Eisenoxydul, das Eisenchlorür und Eisenchlorid dazu gedient. Kein einziger Fall ist bekannt, wo in Wasser unlösliche Eisenverbindungen, Eisenoxydhydrat, Schwefeleisen (die beide als Antidote gebraucht werden), oder metallisches Eisen wirklich Vergiftungen bewirkt haben. Es scheint, als ob die Aufnahme dieser letzteren in die Saftcirculation eine äusserst beschränkte sei, ja als ob selbst die meisten löslichen Verbindungen bald in unlösliche Formen übergeführt werden, so dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil derselben ins Blut aufgenommen werde. Allerdings darf die Aufnahme ins Blut auch wieder nicht unterschätzt werden. Wenn man beobachtet, dass der bei Weitem grösste Theil des dem Körper zugeführten Eisens durch die Faeces aus diesem wieder fortgeführt wird, so ist damit noch nicht gesagt, dass das Eisen nicht vorübergehend in die Saftcirculation gelangt und später wieder durch Galle und andere Secrete in den Darm abgeschieden ist.

Eine Reaction der löslichen Eisensalze, sowohl der Oxydul- oder Oxydsalze auf die Albuminate ist unverkennbar, Mitscherlich u. A. haben dafür die nöthigen Beweise beigebracht. Mitscherlich, Bernard und Buchheim erkannten auch, dass im Duodenum die in dem Magen vorhanden gewesenen Oxydulsalze in Oxydsalze übergehen[2]). Im weiteren Verlauf des Darmes wird das Eisen jedenfalls in Einfach-Schwefeleisen verwandelt und als solches excernirt. Es färbt die Faeces schwarzgrün. Vielleicht dass die nachtheilige Wirkung grosser Dosen löslicher Eisensalze dadurch herbeigeführt wird, dass durch sie auf einmal ein bedeutender Theil der Magenschleimhäute chemisch afficirt wird, insofern sie in Eisenalbuminate

---

[1]) Möglicherweise dass bei einzelnen derselben auch noch die Wirkung keine reine war, da in dem dem Publicum besonders zugänglichen Eisenvitriol ein beträchtlicher Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinkoxyd und Bleioxyd, auch an Arsenverbindungen vorkommt.

[2]) Eine Erklärung dieses Umstandes siehe in Buchheim's Arzneimittellehre, Aufl. 2. — Leipzig, Voss. 1859, p. 216.

übergehen. Die pathologisch anatomischen Veränderungen nach Eisenvergiftungen sind bisher nicht genügend erforscht worden. Lösliche Eisenoxydsalze scheinen energischer zu wirken, als diejenigen des Oxyduls. Von denselben ist ausser dem in Technik und Medicin benutzten Eisenchlorid namentlich das in den Färbereien und Kattundruckereien angewendete schwefelsaure und salpetersaure Salz beachtenswerth. Bei dem als Heilmittel benutzten Eisenjodür handelt es sich um eine combinirte Wirkung des Eisens und des gebundenen Jodes. Ueber die Doppelcyanüre des Eisens wird beim Cyan die Rede sein.

§. 166. Die Entscheidung der Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Eisenpräparaten vorgekommen, wird chemisch und medicinisch schwer möglich sein, wenn nicht andere juristische Anhaltspunkte aufgetrieben werden können. Die Krankheits-Symptome einer Vergiftung mit Eisen sind wenig ausgesprochen. Der chemische Nachweis des Eisens könnte nur dann von Werth sein, wenn man früh genug zur Vermuthung einer solchen Vergiftung gelangt und Erbrochenes und Faeces zu derselben zur Disposition stellt. Da Eisen normaler Bestandtheil fast aller Theile des thierischen Körpers ist, da es fast in allen Nahrungsmitteln des Pflanzen- oder Thierreiches, die wir zu uns nehmen, vorkommt, so hat sich der Chemiker darauf zu beschränken, nachzuweisen, dass in dem ihm zur Untersuchung übergebenen Objecte Eisen in grösserer Menge vorliege, als dieses im normalen Zustande enthalten kann. Den Beweis zu liefern, dass das beobachtete Plus des Eisens nicht zufällig, nicht als Arzneimittel, als Antidot, wo man ursprünglich eine Vergiftung mit Arsen etc. erwartete, in den Körper gelangte, gehört nicht zu seiner Competenz.

Da selbst bei grosser Zufuhr von Eisen in den Körper durch den Harn nur sehr geringe Mengen desselben entleert werden, so ist bei vermeintlicher Vergiftung mit Eisen von einer chemischen Untersuchung des Harnes wenig Erfolg zu erwarten. Da ferner, selbst wenn eine Vergiftung tödlichen Ausgang haben sollte, dieser nicht schnell eintreten wird, so ist auch, wenigstens in vielen Fällen, von einer chemischen Untersuchung des Darmtractus wenig zu hoffen. Selbst wenn sich in Leber und Galle etc. ein grösserer Gehalt als gewöhnlich finden sollte, so wird dieser doch nie so eclatant erhöht sein, dass er unzweifelhaft auf Vergiftung deuten könnte. Die Untersuchungsobjecte, die hier besonderen Ausschlag geben können, sind ausser Ueberresten genossener Speisen etc., wie schon oben angedeutet, Faeces und Erbrochenes. Sehr wichtig ist es, wenn der Chemiker durch blosses Extrahiren von Speiseresten, Erbrochenem oder dem Inhalte des Magens mit Wasser noch beträchtliche Mengen des zur Vergiftung benutzten löslichen Eisensalzes ausziehen kann.

Ueber den normalen Eisengehalt einzelner Theile des thierischen Körpers ist nachzulesen in Gorup-Besanez Lehrbuch der physiolog. Chemie. Braunschweig — Vieweg — 1862.

§. 167. Wenn aus dem Voraufgehenden hervorgeht, wie selten der Gerichtschemiker auf eine Vergiftung mit Eisen stossen wird, so ist doch

andererseits hier noch einmal daran zu erinnern, wie ihm fast überall bei seinen Versuchen dieses Metall begegnen wird und wie dasselbe hie und da Unbequemlichkeiten bereiten oder zu Irrthümern veranlassen kann. Schon beim Arsen haben wir solche Unbequemlichkeiten vorgeführt, beim Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt haben wir auf Massregeln aufmerksam gemacht, um einer Verwechslung resp. einem Verdecktwerden der, jenen Elementen zukommenden Reactionen vorzubeugen.

§. 168. Auch beim Eisen gelingt die Trennung von organischen Stoffen leicht durch Behandlung mit chlorsaurem Kali, bei der die meisten Eisenpräparate und sicher mehr als alle, auf die wir Rücksicht zu nehmen haben, in Lösung gelangen. Indessen kann auch ohne Furcht die Methode der Verpuffung benutzt werden, und selbst die Verbrennung der organischen Gemenge wird in den meisten Fällen gute Resultate geben. Nur wo viel Ammoniaksalze und viel Chloride anwesend wären, könnte Eisen sich beim Einäschern verflüchtigen. Im Ganzen ist gerade das Aufsuchen des Eisens in der Asche für die Untersuchung der meisten Stoffe empfehlenswerth.

Haben wir mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder durch Verpuffen mit chlorsauren und salpetersauren Salzen die organischen Stoffe zerstört, so werden wir im Rückstande das Eisen als Oxyd oder Oxydsalz zu suchen haben, auch wenn man ein solches Gemenge vollständig eingeäschert hat, wird sich der grösste Theil oder alles Eisen im Rückstande als Oxyd finden. In letzterem Falle löst man durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure. Hat man verpufft, so ist der Ueberschuss der Chlorsäure, Salpetersäure und salpetrigen Säure vor der weiteren Untersuchung fortzuschaffen.

§. 169. Behandelt man eine saure Lösung des Eisenoxydes mit Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefeleisen gefällt, gleichgültig, ob unorganische oder organische Säuren die saure Reaction verursachen. Dagegen aber wird das Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt und dabei der Schwefel des Schwefelwasserstoffs abgeschieden. Dass man in manchen Fällen Ursache hat, einen solchen Process zu hindern, habe ich schon beim Arsen (§. 40) hervorgehoben. Ebendort habe ich auch bereits ein Mittel genannt, welches hiezu anwendbar. — Da auch aus selbst schwach essigsaurer Lösung Eisen nicht durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, so ist darin ein Mittel zu suchen, Verwechslungen mit Kobalt und Nickel und Beimengungen zum Schwefelzink vorzubeugen.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff (und aus der neutralen Schwefelammonium) alles Eisen als grünschwarzes Sulfür. Der Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr leicht, muss deshalb sehr schnell und möglichst unter Luftabschluss abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen werden, vortheilhaft anfangs mit etwas Schwefelammonium haltendem, später mit reinem Wasser.

§. 170. Das Eisensulfür ist in Schwefelammonium, in Aetzammoniak und Kalilauge unlöslich, leicht löslich unter Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff in verdünnten Mineralsäuren, auch in mässig concentrirter Essigsäure. In der Regel nimmt man Salz- oder Schwefelsäure. Die frisch bereitete (luftfreie und noch nicht oxydirte) Lösung enthält farbloses Eisenoxydulsalz und zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

1. Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen weisse Niederschläge von Eisenoxydulhydrat oder basisch kohlensaurem Eisenoxydul; dieselben nehmen ausserordentlich schnell Sauerstoff auf und färben sich durch entstehendes Eisenoxyduloxyd grün, später, nachdem sie zu Oxydhydrat geworden sind, braun. Ammoniak fällt nicht vollständig, bei Gegenwart grosser Mengen von Chlorammonium anfangs gar nicht. Kohlensaurer Baryt fällt nicht, auch nicht bei Gegenwart von essigsaurem Kali.

2. Gelbes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen anfangs weissen, schnell blau werdenden Niederschlag; phosphorsaures Natron aus neutraler Lösung weissen, bald graublau werdenden Niederschlag.

3. Rothes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen sogleich tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

4. Gerbsäure färbt, nachdem partielle Oxydation stattgefunden, blau bis blauschwarz.

5. Goldchlorid wird schon in der Kälte zu metallischem Gold reducirt. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird ebenfalls Metall abgeschieden. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Lösungen von Eisenoxydulsalzen reducirt und entfärbt (mit Schwefelsäure anzusäuern).

Die Eisenoxydulsalze sind farblos oder (wenn auch nur kleine Mengen von Oxydsalz beigemengt sind) grünlich, vorausgesetzt, dass die Säure nicht eine andere Färbung bedingt. Durch Kochen ihrer Lösungen mit freier Salzsäure und chlorsaurem Kali, ebenso mit Salpetersalzsäure und durch Einleiten von Chlor gehen sie in Eisenoxydsalze über. Die Färbung der Eisenoxydsalze und ihrer Lösungen ist meistens gelb, einige Salze sind im trockenen Zustande farblos, geben aber gelbe Lösungen. Wenige geben farblose Lösung (Nitrat); das essigsaure und meconsaure Salz, das Rhodanid und einige andere Verbindungen zeigen in ihren Lösungen tiefblutrothe Färbung. Bei einigen Salzen kann man gelbe und blutrothe Lösungen herstellen, je nachdem man verschieden hohe Temperatur einwirken lässt.

Eine Eisenoxydlösung wird sich gegen Reagentien folgendermassen verhalten:

1. Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien, kohlensaures Ammoniak, kohlensaurer Kalk und Baryt fällen braunes Eisenoxydhydrat; letzteres auch aus einer Lösung, in welcher freie Essigsäure vorhanden ist (so viel essigsaures Kali zugesetzt, dass alle Mineralsäuren gesättigt werden und nur freie Essigsäure vorhanden bleibt). Chlorammonium verhindert die Fällungen nicht. Weinsäure, auch Eiweiss verhindern die Fällung durch Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien. Verdünnte essigsaure Lösung scheidet beim Kochen alles Eisen als Oxydhydrat ab.

2. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs ist bereits besprochen. Schwefelammonium fällt auch hier Eisensulfür und zugleich freien Schwefel.

3. Gelbes Blutlaugensalz liefert dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau), freie Oxalsäure, auch weinsaures Ammoniak lösen denselben.

4. Rothes Blutlaugensalz[1]) färbt die Lösung braun, giebt aber anfangs keinen Niederschlag.

5. Rhodankalium färbt bei Gegenwart freier Salzsäure die Lösung blutroth; auf Zusatz von Kali entfärbt sich die Flüssigkeit, sobald alkalische Reaction eingetreten. Salzsäure stellt die rothe Färbung wieder her. Oxalsäure verhindert die Reaction des Rhodankaliums. Beim Schütteln mit Aether geht die rothbraune Substanz in diesen über, man kann so noch sehr kleine Mengen, die in grösserer Masse von Flüssigkeit verschwinden würden, sichtbar machen.

6. Lösungen mit etwas freier Salzsäure werden auf Zusatz von essigsaurem Kali oder Ammoniak ebenfalls, aber minder intensiv rothbraun. Beim Kochen scheiden diese essigsauren Lösungen, namentlich wenn sie verdünnt sind, Eisenoxydhydrat ab. Auch die Lösungen des meconsauren Eisenoxydes sind, wie schon früher erwähnt, blutroth. Salicylsäure färbt violett.

7. Gerbsäure ertheilt neutralen oder schwach sauren Lösungen die bekannte Tintenfärbung, die auf Zusatz von Säure schwindet.

8. .Bernsteinsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen braunrothen Niederschlag; benzoesaures Natron meist hellbraunen Niederschlag.

Die Eisensalze färben Borax- und Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme bouteillengrün, in der Oxydationsflamme gelb bis gelbroth. Letztere Färbung schwindet beim Erkalten ganz oder theilweise.

Reducirende Stoffe, z. B. Zink in schwach angesäuerter Lösung, ferner schweflige Säure (vergl. oben) reduciren zu Oxydulsalzen.

§. 171. Das metallische Eisen ist durch die graue Farbe und den geringen Metallglanz, die es für gewöhnlich zeigt, ausgezeichnet. In der Medicin wird es häufig in Form feinen Pulvers (Pulvis ferri, Limatura Martis), ausserdem auch in Form des „Ferrum hydrogenio reductum“ angewendet. Letzteres ist ein sammetschwarzes, sehr feines Pulver ohne Metallglanz. Beide werden vom Magneten angezogen. An der Luft erhitzt, verbrennen sie zu Oxyduloxyd. In verdünnten Säuren, auch organischen, lösen sie sich leicht und selbst von kohlensaurem Wasser wird Eisen aufgenommen. Aetzammoniakflüssigkeit affeirt schnell, indem wahrscheinlich zunächst eine lösliche Oxydulverbindung entsteht, die aber später durch Aufnahme von Sauerstoff zu Oxydhydrat wird und als solches unlöslich ausfällt.

Eisenoxydul ist sehr unbeständig. Das „Ferrum oxydulatum nigrum“ der ältern Pharmacopöen ist im Wesentlichen Eisenoxyduloxyd.

Von Salzen des Eisenoxyduls, die in der Medicin angewendet werden, nenne ich das basisch kohlensaure Salz (besonders als Ferrum carbonicum saccharatum oder als Bestandtheil der Vallet'schen Pillen angewendet); dasselbe ist, so wie es benutzt wird, mehr oder minder oxydhaltig.

Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisen- oder grüner Vitriol, Ferrum sulfuricum) krystallisirt in grünlichen monoklinischen Krystallen mit 7 Atomen Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich (etwa 1½ Theilen kaltem Wasser),

---

[1]) Die Lösung muss frisch bereitet sein. Längere Zeit aufbewahrte giebt meist grünblauen Niederschlag.

verwittert an der Luft, oxydirt sich, namentlich in wässriger Lösung, schnell und giebt beim Erhitzen Wasser, später schwefligc Säure und Schwefelsäure ab, indem schliesslich Eisenoxyd (Caput mortuum) zurückbleibt.

Eisenchlorür (Ferrum chloratum oder muriaticum oxydulatum) ist farblos, sehr leicht löslich und sehr geneigt, durch Oxydation grün und später braun zu werden. Namentlich in wässriger Lösung ist es sehr wenig haltbar. Es wird als Bestandtheil des „Spiritus sulfurico aethereus martiatus“ (Tinct. tonico-nervina Bestuscheffi) angewendet, auch in Form der Tinctura ferri chlorati (mit Weingeist und Mel despumatum).

Das Eisenoxyd ist rothbraun, es wurde früher mitunter als Heilmittel benutzt, ist aber, da es in verdünnter Säure völlig unlöslich ist, als unwirksam verlassen worden. Das braune Oxydhydrat (Ferrum oxydatum hydricum, früher fälschlich Ferrum carbonicum genannt) ist braun, amorph und dann leicht löslich in verdünnten Säuren, oder krystallinisch und dann schwerer löslich. Mit kohlensaurem Natron schmilzt es zu einer olivengrünen Masse zusammen, aus der es durch Wasser abgeschieden wird. Sein neutrales schwefelsaures Salz (als Ingrediens des Fuchs'schen Antidotes in den Apotheken vorräthig) ist in Wasser unlöslich. Sein Phosphat und Pyrophosphat sind in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich. Ich will hier noch auf einige medicinisch ausgenutzte Salze und Doppelsalze des Eisenoxydes hinweisen, in denen Weinsäure oder Citronensäure vorkommen (Ferro-kali tartarieum, Tartarus ferratus. — Ferrum citricum ammoniatum etc.). In diesen werden die Reactionen des Metalles durch die vorhandene Säure beeinträchtigt. Soll dasselbe darin dargethan werden, so muss man zuvor durch Verbrennen die organische Substanz zerstören. Die Neigung des essigsauren Eisenoxydes (als Liquor ferri acetici und Tinctura martis Klaprothi angewendet), beim Erwärmen seiner Lösung zu zerfallen, ist schon früher angegeben worden.

Das Eisenchlorid bildet als „Ferrum sesquichloratum sublimatum“ metallglänzende Krystallblättchen; wasserhaltig ist es gelb bis gelbbraun, strahlig krystallinisch. Es löst sich in Wasser sehr leicht (wenn nicht schwer lösliches Oxychlorid beigemengt ist), (Liquor ferri sesquichlorati, Oleum Martis); auch in Weingeist ist es auflöslich (Tinctura ferri sesquichlorati), die Lösungen sind braun, verdünnt gelb. Mit dem Chlorammonium giebt es krystallinische Doppelsalze (Ferro-ammonium sesquichloratum) von gelber Farbe.

Auf die Cyanverbindungen des Eisens und das Jodeisen werden wir später zurückkommen.

§. 172. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht meistens in Form von Eisenoxyd. Man sucht sich für dieselbe eine Lösung zu verschaffen, in der keine durch Ammoniak fällbaren Metalle sind und bei der man durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure sich Sicherheit dafür verschafft, dass alles Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wird eine solche nicht zu concentrirte Lösung mit grossem Ueberschuss von Chlorammonium, dann kochend mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, so dass dieses im geringen Ueberschusse vorhanden, so wird Eisenoxydhydrat gefällt. Man sucht letzteres schnell durch Filtration abzuscheiden, spült wieder vom Filter in ein Becherglas, wäscht es mit warmem Wasser durch Decantiren aus, und sammelt dann endlich den möglichst reinen Niederschlag auf einem Filter. Das Filter wird später verbrannt, seine Asche mit dem Eisenoxydhydrat geglüht, der Rückstand — wasserfreies Eisenoxyd — gewogen. Bei Einhaltung obigen Verfahrens würde Kupferoxyd (vergl. übrigens Artikel Kupfer §. 130), Zinkoxyd, Nickel-, Kobalt-

und Manganoxydul nicht mitgefällt werden; dieselben können im Filtrate aufgesucht und bestimmt werden. Thonerde und Phosphorsäure, von denen namentlich die letztere wohl selten bei hierher gehörigen Versuchen völlig fehlt, würden mit in den Niederschlag übergehen. Um das Eisenoxyd von ihnen zu befreien, kann man den geglühten Niederschlag fein pulvern, mit dem sechsfachen seines Gewichtes reinen kohlensauren Natrons mengen, die Mischung im Platintiegel über der Gebläselampe erhitzen, bis man eine gleichmässig geflossene Schmelze erlangt hat, diese, wenn sie erkaltet, mit Wasser auskochen. In letzterem löst sich die Phosphorsäure und Thonerde beide an Natron gebunden, Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man kocht dasselbe mit neuen Mengen Wasser, bis an dieses nichts mehr abgegeben wird, filtrirt, verbrennt das Filter und glüht den Niederschlag, der nun reines Eisenoxyd darstellt. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 70 Theilen Eisen. Eine Probe des Eisenoxydes kann neben dem durch Blutlaugensalz präcipitirten Berlinerblau als Corpus delicti eingereicht werden.

Auch durch Titriren lässt sich das Eisen sehr genau bestimmen. Man führt in der Regel den Versuch so aus, dass man in schwefelsaurer Lösung das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt und die Menge des letzteren berechnet aus dem Quantum titrirter Lösung von übermangansaurem Kali, welche nothwendig, um das Oxydul wiederum zu Oxyd umzuwandeln. Ueber die Bereitung der nöthigen Titrirflüssigkeit und die Einzelheiten der Ausführung letzteren Versuches ist einzusehen Mohr's Titrirmethode, 2te Auflage, p. 160, und Fresenius Anleitung zur quant. Analyse, 5te Auflage, p. 240.

Mangan.

§. 173. Vom Mangan scheint, was die Wirkung, wenigstens der Verbindungen seiner niederen Oxydationsstufen anbetrifft, sich dasselbe wie von Eisen sagen zu lassen. Vergiftungen mit Manganoxydul und Manganoxydsalzen an Menschen dürften bisher kaum zur Beobachtung gekommen sein. Ebenso ist mir kein Fall bekannt, wo bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Uebermangansäure gefunden worden, trotzdem die mannigfach technische und medicinische Anwendung, welche einzelne Salze derselben neuerdings erfahren haben, wohl zu Missgriffen Veranlassung bieten könnte. Voraussichtlich dürften grössere Mengen der Uebermangansäure und ihrer Salze, in den Magen gebracht, üble Folgen verursachen. Die Neigung dieser Säure, sich zu reduciren und andere Stoffe auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffs zu oxydiren, ist eine sehr grosse.

§. 174. Auch das Mangan kann als constanter Bestandtheil des thierischen Körpers bezeichnet werden (vergl. hierüber Gorup-Besanez Lehrbuch der physiol. Chem.). Ebenso sind Spuren von Mangan in vielen Pflanzen beobachtet. Es kann die Behauptung ausgesprochen werden, dass in fast allen thierischen und pflanzlichen Organen, in denen

Mangan nachgewiesen worden, die Menge desselben viel geringer als die des Eisens gefunden wurde.

§. 175. Für die Abscheidung des Mangans kann dasselbe gelten, was wir für das Eisen vorgeführt haben. Die Trennung von den Metallen der Arsen-, Kupfer- und Zinkgruppe gelingt wie bei diesem. Bei der Präcipitation von Schwefeleisen aus alkalischer Flüssigkeit würde auch das Schwefelmangan mitfallen; dasselbe ist noch mehr als Schwefeleisen zur Oxydation geneigt. Die Trennung beider, des Eisens und Mangans, kann nach dem bereits bei Besprechung der quantitativen Bestimmung des Eisens mitgetheilten Principe vorgenommen werden. Man löst den Schwefelwasserstoffniederschlag oder sonstige beide Stoffe enthaltende Massen in Salzsäure, oxydirt das Eisen mit chlorsaurem Kali, fällt Eisenoxydhydrat aus der kochenden salmiakreichen Lösung mittelst geringen Ueberschusses von Ammoniak und bestimmt das Mangan im Filtrate. Will man Schwefelwasserstoff dazu benutzen, so hat man einen fleischfarbigen Niederschlag von Schwefelmangan zu erwarten. Eine Probe dieses Niederschlages kann als Corpus delicti vorgelegt werden.

Zieht man es vor, die organischen Stoffe durch Einäschern fortzuschaffen, so kann man in der Asche auch dadurch das Mangan nachweisen, dass man ein kleines Quantum derselben mit etwas Soda und Salpeter im Silbertiegel zusammenschmilzt [1]). Die erkaltete Schmelze muss, wenn nur sehr geringe Mengen von Mangan vorhanden waren, von mangansaurem Salz grün gefärbt sein. Ist die Färbung in Folge grösseren Gehaltes an Mangan intensiv grün, so darf man hoffen, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Zusetzen von etwas Salpetersäure die Flüssigkeit violettrothe Farbe annehmen zu sehen (Uebermangansäure). Kocht man einen Theil der Asche mit Salpetersäure und setzt dann Bleisuperoxyd hinzu, so wird, wenn durch Kochen das aus den Chloriden frei gewordene Chlor ausgetrieben worden, ein Ueberschuss des Bleisuperoxydes Uebermangansäure bilden, welche an der schön rothvioletten Farbe, die sie der überstehenden Flüssigkeit ertheilt, leicht erkennbar werden kann. Auch die aus Schwefelmangan mit Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellte Lösung giebt beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und Bleisuperoxyd [2]) obige Reaction.

---

[1]) Glas- und Porzellangeräthe sind zu vermeiden, da diese selbst meist Mangan enthalten.

[2]) In Ermangelung von Bleisuperoxyd thut Mennige dieselben Dienste, man beachte aber, dass die Flüssigkeit, nachdem sich die überschüssig zugesetzte Bleiverbindung sedimentirt hat, in obiger Weise gefärbt sein muss. Ueber die Natur der Verbindung, die aus dem Mangan unter solchen Umständen gebildet wird, besteht Meinungsverschiedenheit; während ein Theil der Chemiker, wie ich es oben gethan, von entstandener Uebermangansäure spricht, ist ein anderer der Ansicht, dass ein Manganoxydsalz vorliege. Die Farbe der rothen Flüssigkeit lässt bei Untersuchung im Spectroskop auf Existenz der Uebermangansäure schliessen.

§. 176. Von sonstigen wichtigen Reactionen der Mangan(oxydul)-lösungen will ich noch folgende hervorheben:

1. Alkalien fällen weisses Oxydulhydrat, an der Luft schnell braun werdend (in Folge von Oxydation). Ammoniak fällt unvollständig und bei Gegenwart von viel Chlorammonium anfangs gar nicht.

2. Kohlensaure Alkalien fällen weisses basisch kohlensaures Manganoxydul. Kohlensaurer Baryt fällt nicht.

3. Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag.

4. Rothes Blutlaugensalz braunen Niederschlag.

5. Unterchlorige Salze und Chlor geben bei Gegenwart von Alkalien fast schwarz gefärbtes Mangansuperoxyd.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Mangan amethystfarben.

Die Salze des Manganoxyduls sind farblos oder blassröthlich, falls nicht die Säure eine andere Färbung bedingt. Man hat in der Medicin hie und da das schwefelsaure Salz und das Chlorür benutzt.

§. 177. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis und seine Salze werden leicht reducirt. Es wird durch Kali aus seinen Lösungen braun gefällt. Die Lösungen der Salze sind meist deutlich roth gefärbt. Keine einzige Verbindung dieses Oxydes hat vorläufig für uns Bedeutung.

Das Mangansuperoxyd ist schwarz, es löst sich nicht in Wasser; in verdünnter warmer Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Chlor, in concentrirter warmer Schwefelsäure unter Abscheidung von Sauerstoff.

Es ist mehr wie fraglich, ob die Vergiftung in Glasgow, von welcher bei Christison (a. a. O.) die Rede ist, wirklich durch diesen Stoff veranlasst worden. A priori ist zu erwarten, dass diese schwer lösliche Verbindung im Körper keinerlei Veränderung erfahre und keinerlei Störungen veranlasse.

Die Uebermangansäure und ihre Salze sind durch die höchst intensive violettrothe Färbung ihrer Lösungen und durch den Umstand ausgezeichnet, dass sie bei Gegenwart freier Säuren durch reducirende Agentien sehr leicht entfärbt (weil zu Oxydulsalz umgewandelt) werden. Auf organische Substanzen bei Abwesenheit von Säure einwirkend, werden sie oft zunächst grün, weil sie vorübergehend zu mangansaurem Salz werden.

Bei einer Vergiftung mit Uebermangansäure würde man wohl kaum hoffen dürfen, auch nur Spuren von dieser Säure unverändert aufzufinden. Es muss dabei genügen, einen bedeutenden Mangangehalt chemisch nachgewiesen zu haben und es muss dieses Factum mit den Vergiftungssymptomen und dem Ergebniss der Section zusammengefasst werden. — Die wichtigste Verbindung der Uebermangansäure ist das Kalisalz.

§. 178. Ueber die quantitative Bestimmung des Mangans ist einzusehen Fresenius Anleitung zur quant. Analyse, 5te Aufl., p. 216.

Sehr bequem kann man bei Abwesenheit von Kobalt, Nickel und Zink die Bestimmung des Mangans in dem Filtrate vornehmen, aus welchem man bei Gegenwart überschüssigen Salmiaks das Eisenoxyd mittelst Ammoniak präcipitirte. Dieses Filtrat giebt auf Zusatz von Schwefelammonium

den schon besprochenen Niederschlag von Schwefelmangan (Magnesia bleibt in Lösung). Die Vorsichtsmassregeln, unter denen derselbe gesammelt werden muss, sind bereits früher angedeutet. Wird der Niederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen worden, in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter den beim Kadmium angegebenen Cautelen mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoxydul gut ausgewaschen und stark geglüht, so hinterbleibt Manganoxyduloxyd. 100 Theile desselben enthalten 72,05 Theile Mangan.

Chrom.

§. 179. Von Verbindungen dieses Elementes sind hier nur die Säure und deren Salze beachtenswerth, doch auch mit diesen sind Vergiftungen bisher nicht oft beobachtet worden[1]). In der Technik werden vorläufig vorzugsweise das neutrale und zweifach chromsaure Kali, der chromsaure Kalk und Baryt, das neutrale und basische chromsaure Bleioxyd (siehe Blei) und eine ammoniakalische Lösung von chromsaurem Kupferoxyd angewendet.

§. 180. Ueber die Wirkung, die Art der Resorption der Chromsäure und ihrer Salze ist wenig bekannt. Im Ganzen steht bei der grossen Neigung der Chromsäure, sich zu desoxydiren, wie bei der Uebermangansäure eine bedeutende Oxydationswirkung zu erwarten, die sich denn auch durch die Entzündungserscheinungen, die im Verlaufe des Darmkanales auftreten, beweisen lässt. Das saure Kalisalz wirkt minder energisch als die freie Säure. Im Baryt- und Bleisalze combinirt sich die Wirkung der Säure mit derjenigen der Basis. Das weniger heftig wirkende neutrale chromsaure Kali ist als Brechmittel angewendet. Chromsäure hat man hie und da als Aetz- und Desinfectionsmittel benutzt.

Bei einer versuchten Vergiftung mit chromsauren Verbindungen wird meistens die rothe oder gelbe Farbe derselben das Gelingen des Verbrechens hindern. Dieselbe wird auch als Anhaltspunkt für die chemische Untersuchung dienen können, wenn Objecte, denen sie in obiger Absicht beigemengt sind, oder Erbrochenes, in denen sie vorhanden, vorgelegt werden. Haben solche Verbindungen bei längerem Aufbewahren der verdächtigen Substanz bereits eine Zersetzung erfahren, so dürfte sich diese durch die grüne Farbe der entstandenen Chromoxydverbindungen zu erkennen geben. Ob es immer gelingen wird, bei wirklicher Vergiftung in Magen und Darm noch Chromsäure als solche aufzufinden, ist zweifelhaft, jedenfalls wird man das Reductionsproduct derselben, Chromoxyd, beobachten. Jaillard

[1]) Eine solche Vergiftung, die in den letzten Jahren in Charkow vorkam, ist in der Pharm. Zeitschrift für Russland, Jahrg. 1, p. 156, beschreiben. — Vergl. übrigens auch Husemann's Toxicologie, in der von acht anderen Fällen die Rede ist.

hat eine partielle Abscheidung der Chromsäure durch den Harn gesehen. Im normalen Zustande des Thierkörpers findet sich in ihm keine Chromverbindung.

§. 181. Die Verbindungen des Chroms, um die es sich hier nur handeln kann, werden bei Behandlung des zu untersuchenden Objectes mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chromchlorid, d. h. die dem Oxyd entsprechende Chlorverbindung umgewandelt. Letztere ertheilt unter den hiebei obwaltenden Umständen der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Verbindungen, wie das in der Malerei (namentlich Glas- und Porzellanmalerei) angewendete geglühte Chromoxyd, welches ganz unlöslich und deshalb unwirksam ist, werden nicht gelöst. Gerade um sie von Anfang an auszuscheiden, ist es räthlich, die eben bezeichnete Zerstörungsmethode anzuwenden. Beim Verpuffen mit salpetersauren Alkalien würde jenes Chromoxyd in lösliches, gelbes chromsaures Salz und beim Einäschern fraglicher Objecte die chromsauren Verbindungen und meist auch die Salze des Chromoxydes in unlösliches Chromoxyd übergehen.

§. 182. Die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit giebt, so lange sie freie Mineralsäuren oder auch nur freie Essigsäure enthält, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Hiedurch ist einer Verwechslung mit den Gruppen des Arsens, Kupfers und Zinks vorgebeugt. Aus alkalischer Lösung fällt Schwefelammonium graublaues Oxydhydrat. Letzteres ist in kalter Kali- und Natronlauge zu grüner Flüssigkeit (auch in Aetzammoniakflüssigkeit wenigstens partiell zu röthlicher Flüssigkeit) löslich (Unterschied von Eisen und Mangan etc.). Solche Lösungen scheiden beim Erhitzen mehr oder minder vollständig das Chromoxydhydrat wieder ab. Wird der durch Schwefelammonium hervorgerufene Niederschlag in Schwefel- und Salzsäure gelöst, so erhält man grüne Lösungen, welche nach längerem Aufbewahren (Wochen, Monate) oft bläulichroth werden, indem die grüne amorphe Modification des Salzes in die rothe krystallinische übergeht. Besonders schnell erfolgt der Uebergang in die rothe Modification bei der Lösung des salpetersauren Chromoxydes.

§. 183. Die Lösungen des Chromoxydes geben:

1. Mit Alkalien und kohlensauren Alkalien graugrüne Niederschläge von Oxydhydrat resp. basischem kohlensaurem Salz, im Ueberschusse derselben löslich, aus der Lösung durch Kochen fällbar. Weinsäure verhindert obige Fällung. Ammoniak fällt ebenfalls und löst theilweise, auch letztere Lösung scheidet aber beim Erhitzen das Chromoxydhydrat wieder ab. Kohlensaurer Baryt fällt das Chromoxydhydrat vollständig.

2. Bleisuperoxyd, mit der alkalischen Lösung des Chromoxydes digerirt, färbt gelb, die klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert lässt gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd fallen (Trennung von Eisen etc.). Der Rückstand von Chromoxydlösungen nach dem Verdunsten des Wassers mit chlorsaurem Kali oder Salpeter erhitzt, giebt ebenfalls gelbes chromsaures Salz.

Vor dem Löthrohre in der Borax- oder Phosphorsalzperle erhitzt, färben Chromoxydverbindungen diese schön dunkelgrün.

Gelingt es, aus irgend einem Object der Untersuchung durch Digestion mit Wasser, verdünnten Alkalilaugen (auch chromsaures Blei ist, wie oben bemerkt, in diesen löslich) Chromsäure oder ihre Salze auszuziehen, so können diese folgendermassen erkannt werden:

1. Mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, werden sie reducirt zu grünem schwefelsaurem Chromoxyd; auch schweflige Säure und viele andere reducirende Stoffe wirken in ähnlicher Weise ein. Salzsäure reducirt, indem Chlor entweicht. Mischt man den erst bezeichneten Auszug mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird Schwefel abgeschieden und die gelbe Lösung wird dabei grün. Schwefelammonium fällt grünblaues Oxydhydrat und scheidet Schwefel ab.

2. Chromsäure und die löslichen Salze derselben werden in neutraler oder schwach saurer Lösung durch essigsaures Bleioxyd gelb gefällt. Der Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd ist in Kali löslich. Hat man durch Digestion mit Kalilauge ursprünglich chromsaures Bleioxyd in Lösung gebracht, so wird es aus dieser Lösung durch Neutralisiren derselben mit Essigsäure wieder abgeschieden. Aus neutralen Lösungen fällt auch Chlorbaryum hellgelben chromsauren Baryt, salpetersaures Silberoxyd rothbraunes chromsaures Silberoxyd, das in Salpetersäure und auch in Ammoniakflüssigkeit löslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt dunkelrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd heller rothen Niederschlag, beide in Salpetersäure löslich.

3. Wasserstoffsuperoxyd färbt vorübergehend blau, die blaue Substanz kann durch Schütteln mit Aether in diesen übergeführt werden.

§. 184. Die Chromsäure krystallisirt in schön rothen Nadeln, die hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich sind. Concentrirte Lösungen sind rothbraun, verdünnte gelb. So wie die gelöste Chromsäure von sehr vielen Stoffen zu grünem Oxyd reducirt wird, so erfolgt auch durch Erhitzen bis gegen 250° solche Reduction. Ihre Salze sind gelb, roth oder orange, häufig die neutralen Salze gelb, die sauren orange gefärbt.

Das neutrale Kalisalz (Kali chromicum flavum) krystallisirt rhombisch, isomorph dem schwefelsaurem Kali. Es ist citronengelb, wird beim Erhitzen roth, beim Erkalten wieder gelb. In etwa 2 Theilen kaltem Wasser, leichter in heissem, ist es löslich. Auf Zusatz von Säuren wird seine gelbe Lösung orange. Das zweifach saure Kalisalz (Kali bichromicum) krystallisirt in wasserfreien, orangefarbenen, triklinischen Tafeln, es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (in 9—10 Theilen kaltem Wasser). Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Basen gelb (neutrales Salz). Bei erhöhter Temperatur schmilzt es anfangs ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur entlässt es Sauerstoff, indem ein Gemenge von Oxyd und neutralem Salz hinterbleibt.

Neutrales chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist schön gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge, wie gesagt, löslich. Beim Erhitzen für sich schmilzt es und erstarrt beim Erkalten als braune, strahlig krystallinische Masse. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht entsteht grüne Lösung von Chromchlorid und weisser krystallinischer Niederschlag von Chlorblei.

Das im Handel vorhandene Salz enthält oft schwefelsaures Bleioxyd.

Ein basisches Salz von rother Farbe wird als Chromroth, ein anderes orange gefärbtes unter dem Namen Chromorange als Malerfarbe benutzt. Beide sind in Wasser unlöslich, in Kalilauge löslich. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich krystallinisch. Ihre Reaction gegen Alkohol und Salzsäure entspricht der des Chromgelbs. Chromgelb mit Berlinerblau gemengt wird mitunter als Chromgrün oder grünes Ultramarin verkauft.

Will man eine Butter darauf prüfen, ob sie etwa mit Chromgelb gefärbt worden, so hat man sich zu erinnern, dass bei Behandlung mit Aether die letztbezeichnete Farbe ungelöst bleibt.

Als Corpus delicti wäre wo möglich eine Probe des Bleiniederschlages der Chromsäure und ein Theil des Chromoxydes einzureichen.

§. 185. Ueber die quantitative Bestimmung des Chroms vergl. Fresenius Anleitung zur quant. Analyse, 5te Aufl., p. 208.

Dieselbe kann geschehen, indem man Chromoxydhydrat durch Ammoniak aus seinen nicht zu concentrirten und auf 100 ° C. erhitzten Lösungen fällt. Die Flüssigkeit wird so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie farblos geworden. Der Niederschlag wird anfangs durch Decantiren, später auf dem Filter von anhängenden Stoffen befreit, getrocknet und stark geglüht. 100 Theile des hinterbleibenden Rückstandes von wasserfreiem Chromoxyd enthalten 68,62 % Chrom.

§. 186. Uranverbindungen haben bisher nicht zu Vergiftungen gedient. Neuerdings werden einzelne derselben hie und da in der Technik (Glasfabrikation — Urangelb und Uranoxyduloxyd) (Photographie — salpetersaures Uranoxyd) benutzt. Leconte hat einige Versuche mit dem Chlorür und dem salpetersauren Uranoxyde an Thieren angestellt, nach denen namentlich das letztere als irritirendes Gift bezeichnet werden kann[1]).

Von den Verbindungen des Urans sind die oxydulhaltigen sehr unbeständig, zur Oxydation geneigt; die oxydischen Verbindungen sind meist gelb oder grünlich gefärbt; oft fluoressiren sie grünlich. Die in Wasser löslichen (Nitrat, Chlorid, Acetat) geben mit Kali- und Natronhydrat, auch mit den kohlensauren Salzen dieser Basen gelbe Niederschläge. Auch kohlensaurer Baryt und kohlensaures Bleioxyd fällen gelb. Kohlensaures Ammoniak fällt und löst, im Ueberschusse zugesetzt, wieder. Die Lösung scheidet beim Erhitzen gelben Niederschlag ab. Durch das Verhalten gegen kohlensaures Ammoniak wird Trennung vom Eisenoxyde möglich. Oxalsäure und phosphorsaures Natron fällen gelbe Niederschläge. Kaliumeisencyanür rothbraunen, Galläpfelauszug dunkelbraunen, Rhodankalium keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff desoxydirt die Oxydlösungen zu grünem Oxydul, bewirkt aber keinen Niederschlag. Schwefelammonium fällt anfangs chocoladebraunes Oxysulfuret, das aber bald schwarz wird[2]).

Der Phosphorsalz- und Boraxperle wird durch Uranoxyd grüne Farbe und Fluorescenz ertheilt.

---

[1]) Gazette médic. Jahrg. 1854.

[2]) Vergl. Remelé im Chem. Centrbl., Jahrg. 11, No. 39 u. 40.

Anhang.

Aluminium.

§. 187. Auch Aluminiumpräparate haben bisher selten zu Vergiftungen mit tödlichem Ausgange Veranlassung gegeben, trotzdem einzelne derselben, z. B. schwefelsaure Thonerde und die Doppelverbindungen derselben (namentlich Kali- und Ammoniakalaun), ebenso die essigsaure Thonerde, ausserordentlich häufig in der Technik angewendet werden. Der stark zusammenziehende Geschmack, den die löslichen Verbindungen, um die es sich hier vorzugsweise handelt, besitzen, der Umstand, dass bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Thonerdeverbindungen meist bald Erbrechen eintritt und dass erst verhältnissmässig grosse Mengen bedeutendere Störungen im Organismus veranlassen, geben für obige Thatsache genügende Erklärung.

§. 188. Die Wirkung der löslichen Thonerdeverbindungen scheint auf ihrer Verwandschaft zu den Albuminaten zu beruhen, mit denen sie sich leicht zu in Wasser unlöslichen, im Ueberschusse von Eiweiss und Thonerdesalz aber löslichen Verbindungen combiniren. Die Entzündungserscheinungen, die Thonerdesalze im Magen hervorrufen können, scheinen sich bis zur Gastroenteritis steigern zu können. Längerer Gebrauch kleinerer Mengen jener Verbindungen verursacht schliesslich chronischen Darmkatarrh. Hydratische und wasserfreie Thonerde und die unlöslichen Salze derselben scheinen ohne nachtheilige Wirkung, auch in grossen Mengen ertragen zu werden.

§. 189. Bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Gemenge von Thonerdeverbindungen und organischen Stoffen erhält man das Aluminium als Chlorid in Lösung. Die ganz unwirksame geglühte Thonerde würde bei dieser Gelegenheit nicht oder nur theilweise in Lösung gelangen.

§. 190. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff, falls freie unorganische oder organische Säuren zugegen sind, nicht verändert. Aus der durch Ammoniak neutral gemachten Flüssigkeit fällt Schwefelammonium weisses Thonerdehydrat, welches letztere in Kalilauge löslich ist und durch diese von beigemengtem Mangan- und Eisensulfuret getrennt werden kann. Auch in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure ist dies Thonerdehydrat löslich, in Ammoniak unlöslich.

§. 191. Der Zerstörung mit chlorsaurem Kali etc. dürfte beim Aufsuchen der Thonerde die Methode durch Einäschern vorzuziehen sein, wenn nicht sehr grosse Mengen von Salmiak zugegen sind (es würde dann Chloraluminium entweichen). Man findet hier die Thonerde in der Asche und kann sie aus derselben durch längeres Kochen mit Salzsäure ausziehen. Die so gewonnene Lösung wird, um die mitaufgenommene Kieselerde un-

löslich zu machen, zunächst wieder zur Trockne gebracht, geglüht, der Glührückstand wieder mit Salzsäure ausgezogen. Aus der Lösung in Salzsäure wird nach Zusatz von Chlorammonium die Thonerde in der beim Eisen beschriebenen Weise mittelst Ammoniak gefällt. Die Trennung von zugleich präcipitirtem Eisenoxyd wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron, wie dies ebenfalls bereits beim Eisen (§. 172) besprochen worden, ausgeführt. Die durch Auskochen der mit Soda gewonnenen Schmelze dargestellte Flüssigkeit enthält alle Thonerde als lösliches Thonerdenatron. Ist Phosphorsäure vorhanden, so geht auch diese in Lösung, beeinträchtigt aber die folgenden Reactionen nicht. Die Lösung der Schmelze muss beim Neutralisiren mit Salzsäure weisses Thonerdehydrat (eventuell phosphorsäurehaltig) fallen lassen, welches bei Ueberschuss der Salzsäure leicht gelöst wird. Diese Lösung, sowie die oben durch Lösen des Thonerdehydrates in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellten Solutionen müssen folgende Reactionen zeigen:

1. Mit Alkalien erfolgen weisse Niederschläge, die im Ueberschusse leicht löslich sind (Unterschied von Eisenoxyd). Beim Kochen der Alkalilösungen mit überschüssigem Chlorammonium entsteht weisser Niederschlag von Thonerdehydrat (Unterschied von Zink).

2. Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaure Alkalien fällen weisses Thonerdehydrat [1]), welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, in Kalilauge aber löslich ist. Der Niederschlag von Thonerdehydrat entlässt, getrocknet und geglüht, sein Wasser; die erhaltene wasserfreie Thonerde wird, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und dann vor dem Löthrohre erhitzt, schön blau. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak.

3. Eine neutrale Lösung der Thonerde giebt mit Cochenilletinctur [2]) eine schön carminrothe Flüssigkeit, die ihre Farbe auf Zusatz von Essigsäure nicht verliert, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aber in Orange übergeht.

§. 192. Wie mit Kupfervitriol, so wird auch mitunter von gewissenlosen Bäckern das aus schlechten Mehlsorten fabricirte Brod mit einem Zusatz von Alaun bereitet, um dadurch ein besseres Ansehen zu erzielen. Wenn ein geringer Zusatz dieser Art auch vielleicht kaum als schädlich bezeichnet werden dürfte, so handelt es sich hier, insofern man einer als Nahrungsmittel dienenden Substanz schlechterer Qualität das

---

[1]) Vergl. hierüber Luckow's Angaben im Journal f. pract. Chem., B. 90, p. 411. Im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 366.

[2]) 3 Gramm gepulverte Cochenille auf 250 CC. einer Mischung von 3—4 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. Alkohol. Vergl. über die Reaction Luckow's Angabe im Journal f. pract. Chem., B. 84, p. 424, und namentlich ebendort B. 90, p. 399 (Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 386, und Jahrg. 3, p. 362).

Ansehen einer besseren ertheilen will, um eine Fälschung, die vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus nicht geduldet werden kann. In der Asche eines solchen Brodes muss sich natürlich Thonerde nach den eben besprochenen Methoden nachweisen lassen. Eine andere Methode, die Hadon (a. a. O.) aufgestellt hat, um ein solches Brod zu untersuchen, besteht darin, dass man eine Probe des verdächtigen Brodes 12 Stunden lang in verdünnter wässriger Abkochung von Campecheholz unter Zutritt von Luft schwimmen lässt. Es soll dann das alaunhaltige Brod eine Purpurfarbe angenommen haben, das alaunfreie nur oberflächlich orangeroth werden. Noch 5,7 Grains auf 1 Pfund Brod will Hadon so erkannt haben.

§. **193.** Bekanntlich ist Thonerde bisher nicht als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers constatirt worden. Auch in sämmtlichen Nahrungsmitteln, die der Mensch dem Pflanzenreiche entnimmt, hat man sie bisher vergeblich gesucht. Nur in einzelnen Lycopodien (complanatum) hat man die Thonerde mit Sicherheit nachgewiesen. Dieser Umstand giebt uns ein Recht, dort, wo sich bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung bedeutendere Mengen der Thonerde finden, auf diese unser Augenmerk zu concentriren. Allerdings bleiben der Zufälligkeiten, unter denen in ganz unschuldiger Absicht Aluminiumverbindungen in den Organismus gelangen, viele. Das Kind, welches thonhaltige Erde isst, nimmt damit reichlich unschädliche Aluminiumverbindungen in sich auf. Die rothe Cochenillefarbe der Conditoren enthält reichlich Thonerde. Auch hier kommt es wieder besonders darauf an, in welcher Form dies Aluminium zugeführt worden. Die Vorversuche würden uns schon genügend Anhaltspunkte für die Ansicht verschaffen können, ob dieses in unlöslicher und unschädlicher Form in den Körper gelangte. Sollten sie uns aber die Gewissheit geben, dass das Aluminium in löslicher Form in den Körper gelangte, sollte die Section Facta geliefert haben, aus denen auf eine grössere Affection der Schleimhäute des Tractus intestinalis geschlossen werden kann, so würden wir allerdings Veranlassung haben, die Aufmerksamkeit der ärztlichen und richterlichen Behörde auf die gefundene Thonerde zu lenken. In diesem Falle wird auch wiederum eine quantitative Bestimmung am Platze sein.

§. **194.** Dieselbe macht keine besonderen Schwierigkeiten. Wie das Eisenoxyd, so kann auch die Thonerde aus den kochenden mit Chlorammonium versetzten Lösungen mittelst Ammoniak gefällt werden (§. 172). Ein Ueberschuss des letzteren muss möglichst auf das Minimum beschränkt werden. Die Einzelheiten der Ausführung sind dieselben wie beim Eisenoxyd. Ist letzteres gemeinschaftlich mit der Thonerde vorhanden, so ist der Weg, wie beide zu trennen sind, ebenfalls bereits (l. c.) angedeutet. Vortheilhaft ist es in diesem Falle, zunächst durch Wägen die Summe der vorhandenen Thonerde und des Eisenoxydes zu bestimmen, dann durch die zweite Wägung das Quantum des Eisenoxydes festzustellen und die Thonerde aus der Differenz beider Wägungen zu berechnen. — Ist zugleich

Phosphorsäure zugegen, so wird diese durch die vorher besprochene Schmelzmethode mit Soda zugleich mit der Thonerde vom Eisenoxyd getrennt. In letzterem Falle wird natürlich die berechnete Menge der Thonerde zu hoch sein. Man muss dann in der thonerde- und phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit auch noch Phosphorsäure bestimmen. Ist Phosphorsäure relativ reichlich, Thonerde in nicht grösserer Menge als etwa dem 20fachen der vorhandenen Phosphorsäure zugegen, so versetzt man die Natronlösung der Thonerde und Phosphorsäure mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, setzt eine ziemliche Menge Weinsäurelösung hinzu und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, aber auf Zusatz von Magnesiamixtur allmählig einen Niederschlag von nicht ganz reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geben. Letzterer wird nach 24 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Theil Liq. Ammonii caust. und 20 Theilen Wasser) ausgewaschen, wieder in etwas Salzsäure gelöst, mit 2—3 Tropfen Weinsäurelösung versetzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Nach 10 bis 12 Stunden filtrirt, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, giebt dieser Niederschlag pyrophosphorsaure Magnesia mit 63,96 % Phosphorsäure.

Zieht man das Quantum der so gefundenen Phosphorsäure und des Eisenoxydes von der früher festgestellten Summe von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure ab, so bleibt als Rest die Menge der vorhandenen Thonerde. Uebrigens steht Nichts im Wege, dort, wo man die Thonerde direct bestimmen will, das erste Filtrat von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia mit Soda und Salpeter einzudampfen, den Rückstand zu glühen, in Salzsäure zu lösen und aus der Lösung nach Zusatz von Chlorammonium, wie oben beschrieben, die Thonerde mittelst Ammoniak zu fällen.

Sind sehr geringe Mengen von Phosphorsäure vorhanden, dann ist es besser, die obige Natronlösung (in der aber keine Kieselsäure sein darf) mit Salpetersäure stark anzusäuern, mit einer sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (auf 1 Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure [1]) zu versetzen, 12—14 Stunden bei 40 ° C. stehen zu lassen, dann den entstehenden Niederschlag abzufiltriren (das Filtrat muss mit neuer Molybdänlösung versetzt und bei 40 ° noch eine Zeit lang digerirt werden, um sicher zu sein, dass die Fällung vollständig). Das gelbe phosphormolybdänsaure Ammoniak wird auf dem Filter mit möglichst kleiner Menge einer Mischung von 1 Theil Molybdänlösung und 1 Theil Wasser ausgewaschen, später in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung, nachdem ein Theil des Ammoniaks (aber nicht Alles) mit Salzsäure neutralisirt worden, durch Zusatz von Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt (siehe oben).

---

[1]) Die Lösung wird folgendermassen dargestellt: Molybdänsaures Ammoniak, wie es im Handel vorhanden, wird in der nothwendigen Menge Wasser gelöst und dann mit so viel mässig concentrirter Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstehende Niederschlag wieder gelöst wird.

§. 195. Der Alaun (schwefelsaure Thonerde-Kali, Alumen kalicum) krystallisirt in farblos durchsichtigen Krystallen des regulairen Systems mit 24 Atomen Krystallwasser. Er ist in 7—8 Theilen kaltem (20°) und bedeutend weniger kochendem Wasser löslich. Die Lösungen schmecken süsslich zusammenziehend, sie reagiren sauer. Schon unter 100° giebt Alaun einen Theil des Krystallwassers ab, schnell erwärmt, schmilzt er bei 92° C. Bei 120° hat er bereits 20 Atome Wasser abgegeben und bei 300° wird er wasserfrei und unlöslich. Ein theilweise vom Krystallwasser befreieter Alaun wird als „Alumen ustum" benutzt; derselbe ist weiss, sehr poröse. Bei sehr hoher Temperatur entlässt Alaun Schwefelsäure.

Alaun ist ein Bestandtheil des „Cuprum aluminatum" (Lapis divinus), das aus Kupfervitriol, Alaun, Salpeter und Camphor zusammengeschmolzen wird.

Der Ammoniakalaun (Alumen ammoniacale) theilt fast alle Eigenschaften des Kalialauns und wird demselben auch in der Praxis oft substituirt. Er entlässt bei starkem Erhitzen schwefelsaures Ammoniak und entwickelt, mit Kalilauge oder Aetzkalk erhitzt, Ammoniakgas.

Der sogenannte cubische Alaun (Alumen cubicum) enthält dieselben Bestandtheile wie der Kalialaun, aber in etwas abweichender Proportion. In seinen Eigenschaften stimmt er fast vollständig mit letzterem überein.

Die essigsaure Thonerde wird nur in Lösungen angewendet. Dieselben sind farblos, schmecken stark abstringirend und zersetzen sich beim Erhitzen, namentlich leicht wenn sie verdünnt sind, indem Thonerdehydrat abgeschieden, Essigsäure frei wird.

§. 196. Sollte in einer exhumirten Leiche viel Thonerde nachgewiesen werden, so hätte man die Frage aufzuwerfen, ob nicht essigsaure Thonerde angewendet worden, um die Fäulniss derselben zu verlangsamen. Als Corpus delicti könnte man bei einer Vergiftung mit Aluminiumverbindungen eine Probe der gewonnenen Thonerde vorlegen.

II. Gifte aus der Klasse der alkalischen Erden und Alkalien.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 197. In dieser Gruppe haben wir eine Anzahl von Metallverbindungen zu betrachten, bei denen die giftigen Wirkungen auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden müssen. Beim Baryum (und Kalium) können wir noch, wie bei den meisten bisher besprochenen Metallen, von einer giftigen Eigenschaft sprechen, welche dem Metalle als solchem zukommt und die sich überall verfolgen lässt, wo lösliche Verbindungen desselben in's Blut kommen. Bei anderen hierher gehörigen Stoffen ist dem nicht so. Wenn sie giftig wirken, so ist die Ursache in den Verbindungsverhältnissen zu suchen, die in ihnen obwalten. Wir haben hier namentlich ausser den Baryumverbindungen auch mit Stoffen zu thun, bei denen die stark basischen Eigenthümlichkeiten eine ätzende Wirkung auf den Thierkörper bedingen (ätzende Alkalien, alkalische Erden und Carbonate der Alkalimetalle), oder die doch insofern, als sie Träger anderer giftiger Stoffe (Säuren) sein können, oder als sie im Körper chemische Zersetzungen erfahren, bei denen sie als Quelle schädlich wirkender Stoffe auftreten können (lösliche Sulfurete der hierher gehörigen Metalle), uns interessiren.

§. 198. Ueber die chemische Nachweisung dieser Gifte lassen sich wenig allgemeine Gesichtspunkte nennen. Für die Baryumverbindungen gelten im Ganzen noch die Regeln, die für die bisher besprochenen Gifte beobachtet worden. Es genügt in vielen Fällen, gezeigt zu haben, dass grössere Mengen einer löslichen Verbindung im Untersuchungsobjecte vorhanden. Eine Ermittelung der Form, in der das Gift vorliegt, ist in manchen Fällen wünschenswerth, aber selten absolut nothwendig. Anders ist es z. B. schon für die ätzenden Alkalien etc. Sollte hier die Vergiftung wirklich chemisch festgestellt werden, so müsste das Gift als solches, nicht das Metall in einer anderen Verbindung, abgeschieden werden, weil eben eine ganze Menge von Verbindungen (auch löslichen) des betreffenden Metalles unschädlich sind. Damit, dass wir einmal grosse Mengen von Kochsalz und milch- und phosphorsauren Natrons im Darm eines Gestorbenen dargethan, haben wir noch lange nicht bewiesen, dass er an einer Vergiftung durch Aetznatron zu Grunde gegangen. Und selbst wenn die Vergiftungssymptome und die Section eine solche Todesursache bewiesen haben, bleibt obiger chemische Nachweis immer etwas Nebensächliches. Aehnlich ist es, wenn z. B. eine Vergiftung mit Schwefelalkalien ermittelt werden soll. Die metallische Grundlage dieser Verbindungen interessirt uns nicht mehr und minder als etwa die Säure, die in einem zur Vergiftung benutzten Kupfersalze vorhanden war. Die Hauptsache ist, dass wir den Schwefel nachweisen und darthun, dass er eben in dieser besonderen Form, in der wir ihn in den löslichen Sulfureten antreffen, vorliegt. Das Metall berücksichtigen wir nur als Träger des eigentlich giftig wirkenden Stoffes.

Durch Schwefelwasserstoff wird kein einziges der hierher gehörigen Metalle aus seinen Lösungen präcipitirt.

Baryum.

§. 199. Von Baryumpräparaten, welche einmal zu einer Vergiftung dienen könnten, sind vorzugsweise das Chlorbaryum und der salpetersaure Baryt, beide in Wasser löslich, beachtenswerth. Auch der Aetzbaryt, den man in der Fabrikation von Zucker anzuwenden versucht hat, und der kohlensaure Baryt, der ja bekanntlich trotz seiner Unlöslichkeit in Wasser neuerdings mehrfach als Rattengift gebraucht worden, sind hier zu nennen. Der schwefelsaure Baryt, der als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Baryumpräparate und als das am häufigsten in der Natur gefundene Baryumsalz genannt werden muss, ist in Wasser und Säuren unlöslich und erfährt im Körper keine Resorption. Im Ganzen sind Vergiftungen mit Barytsalzen bisher wohl sehr selten vorgekommen.

§. 200. Ueber die Art, wie die Barytverbindungen im thierischen Körper wirken, ist wenig bekannt. Nur so viel wissen wir, dass kleine

Mengen derselben ohne Nachtheil ertragen werden, während grössere Quantitäten Störungen hervorrufen, bei denen man häufig die Symptome eines Intestinalkatarrhs unterscheidet. Sehr grosse Dosen lassen den Tod mitunter schon nach 1—2 Stunden eintreten. Die Vergiftungserscheinungen sind denen der Gastroenteritis toxica ähnlich, lassen aber auch eine Wirkung auf den Blutkreislauf vermuthen. Die Section ergab in einigen Fällen Entzündung im Darme und Hyperämien des Hirns und der Hirnhäute. Bei der grossen Verwandschaft, welche die Baryterde zur Schwefelsäure besitzt und der grossen Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, ist es wahrscheinlich, dass der grössere Theil der Baryumsalze im Körper zu Sulfat umgewandelt wird. Onsum erklärt die Wirkung direct durch das Entstehen schwefelsauren Baryts im Blute und daraus folgenden Verstopfungen der Lungencapillaren [1]). Er will bei seinen Versuchen stets Baryt in der Lunge, mitunter auch in der Leber gefunden haben. Cyon erhielt nicht solche Resultate [2]).

Schwefelsaurer Baryt wird, wie bemerkt, nicht resorbirt und kann nicht zu den Giften gerechnet werden. Findet man bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung ihn allein und sind keine Symptome beobachtet, die für Baryumvergiftung sprechen, so kann das Resultat der chemischen Untersuchung nicht als Beweis der Vergiftung gebraucht werden.

Ob wir Aussicht haben, bei einer Vergiftung mit Barytverbindungen Proben derselben noch andererorts als im Darmtractus aufzufinden, muss nach dem, was diesen Augenblick bekannt geworden, unentschieden bleiben. Ebenso sind wir nicht darüber unterrichtet, ob ein Theil des Giftes durch den Harn aus dem Körper geführt wird. — In Leichen würde sich das Baryum noch sehr lange nachweisen lassen, doch müsste der Beweis geliefert werden, dass dasselbe nicht zufällig in dieselbe gelangte (Baryt in manchen natürlichen Kalksteinen, in Ackererden, Mineralwässern etc.).

§. **201.** Bei der chemischen Untersuchung auf Baryt ist ebenfalls die Verwandschaft desselben zur Schwefelsäure im Auge zu behalten. Haben wir z. B. organische Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so kann zunächst die im Objecte fertige oder in Form von Sulfaten vorhandene Schwefelsäure sich eines Theiles oder des ganzen vorhandenen Baryts bemächtigt haben und es wird oft kaum eine Spur des Barytsalzes in Lösung gelangen. Dann ist ferner beachtenswerth, dass auch der in Form von Albuminaten u. s. w. vorhanden gewesene Schwefel durch diese Behandlungsweise zu Schwefelsäure oxydirt worden, die auch ihrerseits einen Theil des Baryts in den Niederschlag führen muss. (Schwefelsaure Salze als Antidot bei Barytvergiftungen.) Der schwefelsaure Baryt würde in der Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefunden werden, den

---

[1]) Virchow's Archiv, B. 28, p. 233.

[2]) Arch. f. Anat. u. Phys., Jahrg. 1866, p. 196.

man durch Filtration abtrennt. Nur derjenige Antheil des Baryts, der keine Schwefelsäure erlangen konnte, wird im Filtrat als Chlorbaryum vorhanden sein.

§. 202. Dieses letztere wird aus der Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoff[1]) noch (nach Zusatz von Chlorammonium) durch Schwefelammonium gefällt, ist also leicht von den Chloriden der vorauf-gegangenen Metalle zu unterscheiden. Schwefelsäure fällt den Baryt als weissen Niederschlag, der auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist. Möge man nun auf solche Weise den Baryt nachgewiesen haben oder nicht, immer bleibt es aus den vorher entwickelten Gründen wünschenswerth, den bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unlöslich gebliebenen und abfiltrirten Theil weiter auf Baryt zu untersuchen.

Am Besten ist es, den in dem Chlorgemisch unlöslichen Theil, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen worden, zu trocknen und im Platinschälchen einzuäschern, die Asche mit rauchender Salpetersäure zu benetzen und noch einmal zu glühen. Der Rückstand wird dann mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis[2]) gemengt, das Gemisch stark geglüht, so dass der letztgenannte Gemengtheil schmilzt. Die erkaltete Masse giebt an Wasser schwefelsaures Alkali und den überschüssigen Antheil des kohlensauren Natron-Kalis ab. Der Baryt bleibt als kohlensaures Salz ungelöst zurück. Nachdem man den letzteren auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, löst man in verdünnter Salzsäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne und nimmt den Rückstand von Chlorbaryum (der in starkem Alkohol unlöslich sein muss) wieder in etwas destillirtem Wasser auf. Diese Lösung muss folgende Reactionen zeigen:

1. Ein Tropfen derselben, mit bedeutender Menge von Wasser versetzt, muss mit Schwefelsäure, auch mit schwefelsauren Salzen (namentlich mit Gypswasser und wässriger Lösung von schwefelsaurem Strontian) einen weissen in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben.
2. Kieselfluorwasserstoffsäure muss einen weissen krystallinischen Niederschlag liefern,
3. Kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag,
4. Chromsaures Kali gelben Niederschlag.

Chlorbaryum färbt die reine Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme schön grün. Etwas trocknes Chlorbaryum auf eine Porzellanplatte gestreut, dann mit Alkohol übergossen und der Alkohol entzündet, färbt die Flamme grün. Ueber das spectralanalytische Verhalten des Baryums vide Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1 u. 2.

---

[1]) Es ist hier besonders wünschenswerth, dass kein freies Chlor und keine Oxydationsstufe des Chlors in der Flüssigkeit sei, wenn Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Es wäre denkbar, dass eine kleine Menge des letzteren zu Schwefelsäure oxydirt würde, die ihrerseits wieder einen Theil des Baryts fällen müsste.

[2]) Gemisch aus 13 Theilen trockner reiner Pottasche und 10 Theilen entwässerter reiner Soda.

Will man versuchen, ob im Untersuchungsobjecte noch lösliche Barytsalze vorhanden sind, so kann man dasselbe mit Wasser ausziehen. (Sollte man den kohlensauren oder etwa im Objecte entstandenen phosphorsauren Baryt mit berücksichtigen wollen, mit Wasser und so viel verdünnter Salzsäure, dass gerade deutlich saure Reaction vorhanden.) Der Auszug kann später mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, der entstehende weisse Niederschlag abfiltrirt und nachdem er ausgewaschen worden, wieder in Salzsäure gelöst werden. Der Rückstand der zur Trockne verdunsteten Salzsäurelösung müsste die oben beschriebenen Reactionen geben.

Vermuthete man eine Vergiftung mit Aetzbaryt und hätte man (nach beobachteter alkalischer Reaction) Grund anzunehmen, dass noch unzersetztes Gift im Untersuchungsobjecte vorhanden, so könnte man einen Extractionsversuch mit Alkohol machen. Derselbe müsste Aetzbaryt lösen, der Verdunstungsrückstand des Alkoholauszuges, in Wasser aufgenommen, müsste alkalisch reagiren und beim Einleiten von Kohlensäure einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt geben, der, wie früher gesagt, weiter untersucht werden muss.

§. 203. Man kann als Corpus delicti ein Pröbchen Chlorbaryum und etwas schwefelsauren Baryt einreichen.

§. 204. Bei der Untersuchung auf Baryt wäre eine Verwechslung mit Strontian möglich, von dessen Verbindungen man übrigens behauptet, dass sie nicht giftig wirken. Als Unterscheidungsmerkmale beider können folgende dienen:

1. Das schwefelsaure Salz des Strontiums ist etwas weniger schwer löslich als das des Baryums. In den concentrirten wässrigen Lösungen des ersteren bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Gypswasser soll durch Strontiumsalze erst allmählig getrübt werden.

2. Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali bringen in Strontiumlösungen keinen Niederschlag hervor.

3. Chlorstrontium ist in Alkohol löslich, seine Lösung verbrennt mit prachtvoll carmoisinrother Farbe. Ebenso färbt Chlorstrontium, in der Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme verflüchtigt, diese carmoisin. Ueber das spectralanalytische Verhalten des Strontiums ist einzusehen Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1 und 2.

§. 205. Noch weniger leicht ist eine Verwechslung des Baryts mit Kalk möglich, da das schwefelsaure Salz dieser letzteren Erde weit leichter löslich als der schwefelsaure Baryt und namentlich von verdünnter warmer Salzsäure recht leicht aufgenommen wird. Eine solche concentrirte heisse Salzsäurelösung setzt beim Erkalten oft einen Theil des schwefelsauren Kalks in weissen Krystallen ab. In der über jenen Krystallen befindlichen Flüssigkeit bringt Chlorbaryum sofort reichlichen weissen Niederschlag hervor. Der schwefelsaure Kalk (und Strontian) wird beim (12stündigen) Maceriren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk (resp. Strontian) umgewandelt, schwefelsaurer Baryt

bleibt unverändert [1]). Zur Unterscheidung von Baryt und Kalk können noch folgende Reactionen dienen:

1. Chlorcalcium löst sich in Alkohol leicht und färbt dessen Flamme orangeroth, ebenso die Wasserstoff- und farblose Leuchtgasflamme. Auch salpetersaurer Kalk ist in Alkohol löslich (salpetersaurer Baryt und Strontian nicht).

2. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kalksalze nicht.

3. Schwefelsaurer Kalk ist in unterschwefligsaurem Natron löslich, schwefelsaurer Baryt nicht [2]).

§. 206. Chlorbaryum (Baryum chloratum seu muriaticum, Terra ponderosa salita) krystallisirt in farblosen, tafelförmigen, zwei- und zweigliedrigen Krystallen, die erst bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Es ist bei 15° C. in etwas über 2 Theilen Wasser, bei Siedehitze in etwa 1 1/2 Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral, schmeckt unangenehm scharf — salzig. Auf Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure scheidet sie Krystalle von Chlorbaryum ab, die sich im Ueberschusse von Wasser wieder lösen. In Alkohol ist Chlorbaryum sehr schwer löslich.

Salpetersaurer Baryt (Baryta nitrica) krystallisirt ebenfalls in farblosen Krystallen des regulairen Systems, die in etwa 12 Theilen kalten und 3—4 Theilen siedenden Wassers löslich sind. Aus seiner (neutral reagirenden) Lösung wird er durch Salz- und Salpetersäure krystallinisch gefällt. Alkohol löst ihn nicht. Bei starkem Erhitzen zerfällt er zu Baryt, Sauerstoff und Stickoxyd.

Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt sind sehr schwer löslich in Wasser, ersterer löst sich aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure (selbst in kohlensäurehaltigem Wasser), letzterer nicht. Kohlensaurer Baryt giebt beim Glühen seine Kohlensäure ab und wird zu Aetzbaryt, der in Wasser löslich ist. Die Lösung desselben giebt blättrige Krystalle (mit 8 Atomen Krystallwasser), die sich wieder in 20 Theilen (15° C.) kaltem und 3 Theilen kochendem Wasser lösen, alkalisch reagiren, langenhaft schmecken, aus der Luft Kohlensäure absorbiren und, zur Rothgluth erhitzt, ihr Krystallwasser wieder vollständig abgeben. Auch in Alkohol ist Aetzbaryt löslich.

§. 207. Die quantitative Bestimmung des Baryums kann man bei Abwesenheit von Strontium passend in der salzsauren Lösung vornehmen, deren Darstellung wir vorher angegeben haben. Man verdünnt dieselbe mit Wasser, setzt etwas freie Salzsäure hinzu und dann verdünnte Schwefelsäure (1:300). Der gefällte schwefelsaure Baryt wird nach 12stündigem Absetzen abfiltrirt und ausgewaschen. Kalk bleibt unter diesen Umständen, wenn er nicht in ungewöhnlich grosser Menge vorhanden war, in der Lösung. Um sicher zu gehen, kann man den Niederschlag auf dem Filter mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron auswaschen. Der Niederschlag wird getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt und seine Asche mit dem schwefelsauren Baryt geglüht. Hat man zu fürchten, dass eine kleine Menge des letzteren zu Schwefel-

[1]) Vergl. H. Rose in Poggendorff's Annalen, B. 95, p. 286, 299 u. 427.

[2]) Vergl. Diehl in Annal. f. Chem. u. Pharm., B. 79, p. 30. — Das unterschwefligsaure Natron lässt sich auch, wie bereits früher gesagt, anwenden, um schwefelsaures Bleioxyd von schwefelsaurem Baryt zu trennen. Ersteres wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Ammoniumtartrat gelöst, letzteres nicht.

baryum reducirt wäre, so befeuchtet man den Glührückstand mit rauchender Salpetersäure und glüht noch einmal. 100 Theile schwefelsauren Baryts entsprechen 65,67 Theilen Baryt oder 58,8 Theilen Baryum. — Ueber Trennung von Strontium etc. vergl. Fresenius Anleitung zur quant. Analyse, 5te Aufl., p. 449 ff.

Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums.

§. **208.** Die Alkaliverbindungen nehmen, wie schon oben angedeutet, unsere Aufmerksamkeit von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Anspruch. Zunächst, weil sie uns in der gerichtlich chemischen Analyse als Basis salzartiger Verbindungen aufstossen können, deren Säure durch giftige Wirkungen ausgezeichnet ist (arsen- und arsenigsaures Natron, zinnsaures Natron, chromsaures Kali u. a.). Sodann würden wir die Alkalimetalle darum zu berücksichtigen haben, weil einzelne Verbindungen derselben, in den Körper gebracht, durch ihre stark ätzende Eigenschaft höchst nachtheilige Veränderungen, ja den Tod herbeiführen können. Es ist in Hinblick hierauf an die sogenannten Alkalihydrate, an die allerdings weit milder wirkenden kohlensauren Salze der Alkalien, auch an die in der Technik neuerdings gebrauchten basisch kieselsauren Salze (Wasserglas) und Sulfurete (die aber auch als Quelle für Schwefelwasserstoff Beachtung verlangen) zu erinnern. (Auch der Aetzkalk, der bekanntlich hie und da mit Mehl gemischt als Rattengift benutzt wird, wäre zu nennen.) Endlich, und das gilt vorläufig namentlich von den Verbindungen des Kaliums, haben Versuche dargethan, dass ein übergrosses Quantum einzelner derselben (Salpeter, chlorsaures Kali[1]), in den Magen gebracht, giftig wirkt, dass aber namentlich schon verhältnissmässig kleine Quantitäten, wie es scheint aller Kalisalze, dort, wo sie direct ins Blut injicirt werden, die allerbedenklichsten Zustände, ja den Tod in kürzester Zeit herbeiführen können[2]), während das Natronsalz derselben Säure oft in recht beträchtlicher Menge auf letzterem Wege dem Körper zugeführt werden darf.

Die Erklärung für diese letztgenannte merkwürdige Eigenschaft der Kalisalze ist bisher nicht gefunden. Wir müssen auch zugestehen, dass, falls mit Ausnutzung dieser Erfahrungen ein Verbrechen versucht und später nachgewiesen werden sollte, vorläufig uns die Chemie im Stiche lassen dürfte.

---

[1]) Ueber das salpetersaure Natron wissen wir nur, dass es in bei Weitem grösserer Menge vertragen wird.

[2]) Vergl. hierüber Guttmann's Mittheilungen in der Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 34, 35 u. 36, und Arch. f. path. Anat., B. 35, p. 45, sowie Podcopaew im Arch. f. path. Anat., B. 33, p. 505.

§. 209. Bei Vergiftungen mit Salpeter, den man durch den Mund in den Körper gebracht hatte, hat man den Tod unter Erscheinungen der Gastroenteritis eintreten sehen. Sicher ist, dass in solchen Fällen häufiger ein Theil des Salpeters durch Erbrechen aus dem Körper geschafft wurde, der grössere Theil aber sehr schnell von den Magenwandungen aufgesogen und in die Circulation des Blutes gelangte. Wie das Salz von hier abgeschieden wird, ob theilweise zersetzt oder nicht und auf welchem Wege dies geschieht, will ich dahin gestellt sein lassen. Thatsache ist, dass nach Genuss von Salpeter ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure sich wiederum im Harne auffinden lässt [1]). Ob sie hier als salpetersaures Natron oder als Kalisalz angenommen werden darf, ist meines Wissens noch nicht hinreichend ermittelt worden. Jedenfalls genügt das Bekannte, um bei vermutheter Salpetervergiftung namentlich eine Prüfung des Harnes wünschenswerth erscheinen zu lassen.

Wie das chlorsaure Kali unter denselben Umständen wirkt, ist bisher nicht festgestellt. Thatsache ist, dass die Chlorsäure bald im Harn, im Speichel, Schweiss, in den Thränen, der Milch etc. nachgewiesen werden kann.

Will man die letztbezeichneten Ex- und Secrete auf salpetersaures oder chlorsaures Salz untersuchen, so verdampfe man sie im Wasserbade zur Trockne, ziehe den Rückstand mit wenig kochendem Wasser aus und stelle in diesem Auszuge die weiter unten zu besprechenden Reactionen an. Bei Untersuchung des Darmtractus auf diese Salze ist ebenfalls mit Wasser auszuziehen.

Bei dialytischen Versuchen wäre jedenfalls im Diffusat eine gewisse Menge des salpetersauren oder chlorsauren Kalis zu erwarten und diese Art der Nachweisung wäre gerade für diese Gifte empfehlenswerth.

§. 210. Das salpetersaure Kali (Kali nitricum, Nitrum, Salpeter) krystallisirt für gewöhnlich leicht in farblosen säulenförmigen Krystallen, die dem rhombischen Systeme angehören (ist übrigens dimorph) und die frei von Krystallwasser sind, aber beim Erwärmen decrepitiren. In der Kälte lösen sie sich in etwa 7,3 Theilen Wasser (0°), bei 126° (dem Siedepunkte einer concentrirten Lösung) in etwa 0,3 Theilen. In Alkohol ist der Salpeter schwer löslich. In der Wärme schmilzt das Salz, bei stärkerem Erhitzen giebt es Sauerstoff, endlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs ab. Auf Kohle verpufft es. Es verdient namentlich Beachtung als Bestandtheil des Schiesspulvers. Sollte man einmal bei einem Erschossenen nachweisen, dass der Schuss in nächster Nähe abgefeuert worden sei, so hat man sich daran zu erinnern, dass unter den Zersetzungsproducten des Schiesspulvers Schwefelkalium verkommt. Man müsste durch Maceration der Kleidungsstücke, die in der Nähe der Wunde vorhanden waren, mit Wasser von dieser Substanz ausziehen können und dieselbe durch die blaue Farbe, welche sie beim Mischen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium vorübergehend annimmt, darthun können. Ueber die Reactionen der Salpetersäure vergl. §. 419.

Das salpetersaure Natron (Natrum nitricum, Nitrum cubicum, Chilisalpeter) krystallisirt in sehr stumpfen farblosen Rhomboëdern, ebenfalls wasserfrei. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als gleichen Gewichtstheilen

[1]) Vergl. Franz Schulze: „Die gasvolumetrische Analyse, als Hülfsmittel für chemische Untersuchungen". Rostock. — Stiller 1863 p. 33.

Wasser, ist etwas hygroskopisch, auch etwas in Alkohol löslich. Während der Kalisalpeter die farblose Gas- oder Weingeistflamme violett färbt, so ertheilt dieses Salz ihr eine intensiv gelbe Farbe. Verhalten in der Hitze wie beim Kalisalpeter. Sonstige Reactionen siehe §. 217, — die der Salpetersäure zukommenden §. 419.

Das chlorsaure Kali (Kali chloricum) krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, die mit starkem Lichtbrechungsvermögen ausgestattet sind und kein Krystallwasser haben. Es löst sich bei 0° in 30 Theilen Wasser, bei 101° in 1,4 Theilen. In der Rothgluth zersetzt es sich, nachdem es decrepitirt, dann geschmolzen war. Nachdem es anfangs zu Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaurem Kali zerfallen, wird das letztere später ebenfalls zu Chlorkalium und Sauerstoff gespalten. Mit Kohle verpufft das chlorsaure Kali lebhaft, mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Ein Gemisch des Salzes mit Zucker entzündet sich beim Darauftröpfeln von nordhäuser Schwefelsäure.

§. 211. Mit weit grösserer Sicherheit als bei den eben genannten Vergiftungen gelingt es meistens, eine Vergiftung mit ätzenden Alkalien, kohlensauren und kieselsauren Salzen dieser Gruppe zu erkennen. Sind derartige Körper wirklich in der Dosis und in solcher Concentration ihrer Lösungen, dass schädliche Einflüsse entstehen können, angewendet, so sind diese kaum zu verkennen. Der stark langenartige Geschmack; die heftig ätzende Wirkung, die in Mundhöhle, Oesophagus, Magen, kurz, wohin die Substanz gelangte, sich sogleich fühlbar macht; die heftigen Entzündungen und Erweichungen, die sie veranlasst, und die sich bis zu Perforationen der Oesophagus- und Magenwandungen steigern können; die stark alkalische Reaction, die die Magenflüssigkeit annimmt und die wir bei den ausgespieenen oder erbrochenen Massen — falls Harn gelassen worden, bald auch in diesem antreffen — Alles das sind Symptome, die, wo sie zusammen auftreten, kaum auf etwas anderes gedeutet werden können.

§. 212. Eine Entscheidung, was für eine Substanz, ob Aetznatron oder Aetzkali etc., zur Vergiftung gedient, ist, da sowohl Natron wie Kali normale Bestandtheile des Thierkörpers und der meisten Nahrungsmittel ausmachen, nur durch quantitative Analyse zu erlangen. Man hat derselben nicht allein etwa vorhandene Reste der vergifteten Substanz, die erbrochenen Massen, Magenwandung und Mageninhalt, sondern auch Harn und Fäces zu unterwerfen. Ueber einige Analysen solcher Gegenstände, die zur Vergleichung eingesehen werden können, ist in Gorup Besanez Lehrbuch der physiol. Chemie nachzulesen.

Für die chemische Untersuchung ist folgendes zu bemerken: Zuerst hat man sich von der Reaction des zu untersuchenden Objectes mittelst Lackmuspapier zu überzeugen. Sind feste und flüssige Stoffe gemeinschaftlich vorhanden, so kann man auch einen Theil der Flüssigkeit abfiltriren und die Reaction dieses Theiles gesondert prüfen. Noch besser ist es, statt mit Wasser zu extrahiren durch Auskochen mit Alkohol, der sowohl Kali als Natron löst, die Extraction vorzunehmen. Will man alles Kali und Natron, d. h. die Gesammtmenge der freien und gebundenen Basen, bestimmen, so ist es rathsam, einen Theil der fraglichen Masse auszutrocknen und den trocknen Rest zu verkohlen, die Kohle mit Wasser auszulaugen, die wässrige Flüssigkeit vorläufig aufzubewahren und die Kohle

völlig einzuäschern. Nachdem man mit dem wässerigen Auszuge der Kohle auch noch den Aschenrückstand ausgelaugt und filtrirt hat (wobei, falls Aetzkalk als Gift angewendet wurde, sein Carbonat zum grössten Theil ungelöst zurückbleiben muss), prüft man die Reaction des Filtrates, dunstet, wenn nöthig, einen Theil der Flüssigkeit ab und stellt nun Anfragen an auf die einzelnen Stoffe, die hier vorkommen können.

§. 213. Wäre Kali die Ursache der Vergiftung, so würde dieses folgende Reactionen, die überhaupt für die löslichen Kalisalze charakteristisch sind, geben:

1. Ein Theil der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit, mit Weinsäure im Ueberschusse versetzt, wird einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali geben. Sollte derselbe nicht sofort entstehen, so bewahrt man unter häufigem Schütteln die Flüssigkeit eine Zeit lang auf. Auch Zusatz von etwas Weingeist befördert die Abscheidung, es könnten hier aber auch fremde Stoffe gefällt werden. Hat man Weingeist angewendet, so muss man den Niederschlag abfiltriren, trocknen, glühen, um sich zu überzeugen, dass in der That ein weinsaures Salz und nicht etwa Chlornatrium oder dergl. gefällt worden. Weinsaures Salz hinterlässt nach dem Glühen kohlensaures Kali. Sollte die Flüssigkeit viel Kalk enthalten, worüber man durch den Niederschlag, den oxalsaures Ammoniak in der mit Essigsäure übersättigten Lösung hervorbringt, Gewissheit erlangt, so muss dieser zuvor durch die genannten Reagentien präcipitirt werden. Das Filtrat vom oxalsauren Salze ist zu verdunsten, zu glühen und der Rückstand wieder in Wasser zu lösen, dann erst die Probe mit Weinsäure anzustellen.

2. Ein Theil der Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, muss einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid geben. Derselbe ist in Alkohol schwer löslich, in einem Gemisch von Alkohol (4 Theile) und Aether (1 Theil) fast unlöslich. Stark geglüht, hinterlässt er fein vertheiltes Platin und Chlorkalium. Wären im Untersuchungsobjecte Ammoniaksalze, so müssten auch diese zunächst durch Glühen entfernt werden. Chlorkalium in eine nicht leuchtende Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme gebracht, färbt dieselbe violett. Die violette Farbe zeigt sich namentlich schön beim Betrachten der Flamme durch ein dunkelblau gefärbtes (Kobalt-) Glas. Das spectroskopische Verhalten ist a. a. O. einzusehen.

3. Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure bringen in nicht zu verdünnten Lösungen farblose Niederschläge hervor, der der ersteren Säure ist irisirend, der der letzteren krystallinisch.

§. 214. Die quantitative Bestimmung des Kalis wird so ausgeführt, dass man aus einer gewogenen Menge des Objectes, wie vorher beschrieben, sich das Platindoppelsalz darstellt und dieses wägt. Diese Darstellung geschieht so, dass man zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung einen Ueberschuss von Platinchlorid setzt (so viel, dass auch alles

Natron in die entsprechende Doppelverbindung verwandelt wird[1]) und im Wasserbade zur Trockne bringt. Der hier bleibende Rückstand wird mit Aetheralkohol (vergl. oben) auf ein vorher bei 110° C. getrocknetes und tarirtes Filter gebracht, so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt ist, bei 110° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile des Niederschlages entsprechen 19,272 Theilen Kali[2]).

§. 215. Der Platinniederschlag kann als Corpus delicti eingeliefert werden.

§. 216. Rubidium- und Cäsiumverbindungen theilen zwar die chemischen Reactionen des Kalis soweit, dass nur quantitative Unterschiede, hinsichtlich der Löslichkeit einzelner Salze u. s. w.[3]) neben der Spectralreaction (a. a. O.) in Betracht kommen, indessen sind jene ja so überaus kostspielig und selten zugänglich, dass sie, sowie das allerdings stark giftige Thallium, hier übergangen werden können.

§. 217. Natrium unterscheidet sich von Kalium durch die negativen Reactionen gegen alle die Stoffe, welche mit Kalium unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge liefern[4]). Sein saures weinsaures Salz, sein überchlorsaures und kieselfluorwasserstoffsaures Salz sind leicht löslich und sein Platindoppelchlorid ist nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aetheralkohol löslich. Soll Natrium constatirt werden, so genügt es darzuthun, dass der, wie oben beschrieben, dargestellte wässrige Auszug des verbrannten Objectes einen Rückstand hinterlässt, welcher kein anderes Metall enthält und der in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, diese intensiv gelb färbt. Wird mit der Flamme ein mit Quecksilberjodid roth gefärbter Gegenstand beleuchtet, so erscheint dieser heller, bei grösseren Mengen nur gelblich gefärbt.

§. 218. Man verfährt, um die fremden Stoffe, welche etwa vorhanden sein können (Phosphorsäure, Kalk, Magnesia etc.), fortzuschaffen und zugleich eine quantitative Bestimmung vorzunehmen, folgendermassen. Man bringt eine Lösung von Eisenchlorid zum Auszuge und fällt nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak aus der kochenden Flüssigkeit mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure. Aus dem Filtrate präcipitirt oxalsaures

---

[1]) Man erkennt dies später daran, dass die ersten Mengen des ablaufenden Aetheralkohols stark gelb gefärbt sind.

[2]) Vergl. auch Finckener in den Annal. f. Phys. u. Chem. Jahrg. 1867.

[3]) Ueber die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelchloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 62. Ueber die überchlorsauren Salze vide ebendort p. 213. Ueber die sauren weinsauren Salze ebendaselbst, Jahrg. 2, p. 70. Ueber die Alaune Chem. Centralbl. Jahrg. 10, No. 40.

[4]) Der Niederschlag, den antimonsaures Kali in nicht zu verdünnten Natronlösungen giebt, hat nur dann Werth, wenn nur Natron und Kali vorhanden waren. Darstellung des Reagens geschieht am Besten, indem man den Niederschlag, welcher beim Mischen von Antimonsuperchlorid mit Wasser entsteht, nachdem er durch Sedimentiren von fremden Stoffen getrennt worden, in Kalilauge löst.

Ammoniak den Kalk. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wird mit Salzsäure bis zu saurer Reaction gebracht, im Platinschälchen zur Trockne verdunstet (wenn Magnesia zugegen sein sollte, unter Zusatz von gefälltem Quecksilberoxyd). Der Rückstand wird geglüht und gewogen. Man löst denselben sodann in Wasser (bleibt etwas ungelöst, so ist das als Magnesia durch Filtration abzutrennen und nach Einäscherung des Filters in Abzug zu bringen). Der Rückstand (nachdem eventuell die Magnesia abgerechnet worden) wird als ein Gemenge von Natrium- und Kaliumchlorid angesehen, das Kaliumchlorid in oben beschriebener Weise (§. 214) ermittelt (100 Kaliumplatinchlorid entsprechen 30,607 Chlorkalium) und von der Summe beider Gemengtheile abgezogen, der Rest als Chlornatrium angesehen. 100 Theile Chlornatrium entsprechen 53,022 Theilen Natron. — Das im Filtrate vom Kaliumplatinchlorid vorhandene Natriumplatinchlorid kann durch Abdunsten seiner Lösung gewonnen werden (mit überschüssigem Platinchlorid gemengt). Man löst, um das Chlornatrium daraus abzuscheiden, in Wasser, bringt zum Kochen, leitet, während die Flüssigkeit auf 100° C. erhalten wird, Schwefelwasserstoff $^1/_2$—1 Stunde lang durch, filtrirt vom Platinniederschlage und verdunstet das Filtrat. Das hier bleibende Chlornatrium kann als Corpus delicti eingereicht werden [1]).

§. **219.** Allerdings könnte das Gemisch von Chloriden auch Lithium enthalten, indessen würde sich dieses durch die intensiv carmoisinrothe Färbung, die es der Weingeistflamme mittheilt, leicht erkennen lassen. Vom Strontian unterscheidet es sich dadurch, dass es aus verdünnten wässrigen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird. Für uns hat übrigens Lithium seiner Seltenheit halber gar keine Bedeutung.

§. **220.** Soll man bestimmen, wie viel freies Alkali (oder kohlensaures Salz) noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden ist, so bereitet man sich durch Maceration mit Wasser aus einer gewogenen Menge des Objectes einen Auszug, dessen Volum man nach dem Coliren genau feststellt. Von diesem Auszuge lässt man aus einer Bürette zu etwa 20 CC. einer titrirten Schwefelsäure (auf 1 Liter 49 Gramm Schwefelsäurehydrat) so lange fliessen, bis die Säure genau neutralisirt worden. Ist der Auszug nicht zu dunkel, so bedient man sich als Index der Lackmustinctur, mit der man die Säure deutlich roth färbt. Man lässt dann so lange von der alkalischen Flüssigkeit zu, bis eine violettblaue Färbung eingetreten, die auch nach ein bis zwei Minuten langem Stehen bleibt und durch den nächsten Tropfen der Alkalilösung in rein Blau übergeht. Ist die Flüssigkeit zu stark tingirt, so muss man den Neutralitätspunkt dadurch ermitteln, dass man von Zeit zu Zeit einen Tropfen des Gemisches auf blaues Lackmuspapier bringt, bis dieses nicht mehr geröthet wird. Hat man kohlensaure Alkalien, so erhält man die Flüssigkeit während des Versuches im Kochen. Man kann nicht umgekehrt die Säure aus der Bürette treten

[1]) Auch hier wäre übrigens auf die Methode von Finckener aufmerksam zu machen.

lassen, weil in der alkalischen Flüssigkeit der Farbenübergang des Lackmus nicht so schnell und deutlich erfolgt. Dagegen kann man die ganze Menge des Auszuges mit bekannter Menge titrirter Schwefelsäure übersättigen und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Aetznatronflüssigkeit (40 Gramm Natronhydrat im Liter) zurücktitriren. Jeder CC. der Normalschwefelsäure, den man zur Sättigung verbraucht hat, entspricht 0,0562 Gramm Aetzkali, 0,040 Gramm Aetznatron, 0,0692 Gramm kohlensaurem Kali, 0,053 Gramm entwässertem kohlensaurem Natron und 0,143 Gramm krystallisirter Soda.

§. 221. Hat man Ursache, eine Vergiftung mit Aetzkalk zu vermuthen, so ist schon vorher angegeben, wo der grösste Theil desselben zu suchen ist. Man löst den vorher beschriebenen Aschenrückstand in verdünnter Salzsäure und constatirt den Kalk durch die beim Baryum besprochenen Reactionen desselben.

§. 222. Da auch Kalk zu den normalen Bestandtheilen des thierischen Körpers und der meisten Nahrungsmittel zählt, so ist auch hier wieder eine quantitative Bestimmung wünschenswerth. Man äschert zu derselben eine bekannte Menge des Objectes ein, löst die Asche in Salzsäure, versetzt mit Chlorammonium und so viel Eisenchlorid, dass alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden werden kann, fällt die Flüssigkeit heiss mit Ammoniak (der Niederschlag muss von überschüssigem Eisenoxyd gelbbraun gefärbt sein), filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Den entstehenden Niederschlag von oxalsaurem Kalk lässt man 12 Stunden sedimentiren, filtrirt dann, wäscht aus und trocknet denselben. Schliesslich wird der Niederschlag vom Filter entfernt, das Filter verbrannt, seine Asche mit dem oxalsauren Kalk anfangs schwach, dann über dem Gebläse stark erhitzt, bis bei zwei aufeinander folgenden Wägungen des über Schwefelsäure erkalteten Tiegels keine Gewichtsdifferenz mehr beobachtet wird.

Der hier erhaltene Aetzkalk kann als Corpus delicti eingereicht werden.

§. 223. Will man den Beweis liefern, dass das Untersuchungsobject noch ungebundenen Kalk enthält, so zieht man dasselbe mit Wasser kalt aus. Der filtrirte Auszug müsste einen Theil des allerdings schwer löslichen Giftes gelöst enthalten. Leitet man Kohlensäure ein und erhält darauf, um den Ueberschuss der letzteren zu entfernen, eine Zeit lang im Sieden, so muss der Kalk als kohlensaurer Kalk in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages (unter dem Mikroskop theilweise als Rhomboëder, theilweise als Aragonitform erkennbar) präcipitirt werden. Derselbe kann in Salzsäure gelöst und dann zu den Identitätsreactionen angewendet werden.

§. 224. Ich will hier noch einmal darauf hinweisen, dass alle diese Bestimmungen des Kalis, Natrons und Kalks nur bedingten Werth haben, insofern als sie den Beweis liefern können, dass mehr von diesen Substanzen im Untersuchungsobjecte enthalten ist, als dieses im normalen Zustande

enthalten dürfte. Immer kann einem solchen Nachweise nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn sonstige Symptome beobachtet worden, durch die eine Vergiftung mit ätzenden Stoffen wahrscheinlich wird. Fehlen diese, so muss die Frage besonders ins Auge gefasst werden, ob nicht etwa zufällig die gefundene Substanz in das Object gelangt sei. Dann sind der Eventualitäten so viele, dass ein geschickter Vertheidiger wohl immer Mittel finden wird, den Urtheilsspruch nach seinem Sinne zu leiten.

Ich habe für den Nachweis einer Vergiftung mit ätzenden Alkalien (oder Erdalkalien) besonders Gewicht auf das Vorhandensein alkalischer Reaction im Untersuchungsobjecte gelegt, muss hier aber bemerken, dass man nicht überall dieselbe antreffen wird. Ist z. B. der Mageninhalt eines durch die hier vorliegenden Stoffe Vergifteten zu untersuchen, dann könnte zunächst schon ein Theil des Giftes durch die Säure des Magensaftes neutralisirt worden, ein anderer Theil desselben durch Erbrechen entfernt, oder resorbirt worden sein. Endlich könnte, da der tödliche Ausgang einer solchen Vergiftung nicht sofort, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, auch der etwa noch bleibende Rest Gelegenheit finden, sich zu neutralisiren. Andererseits könnte eine alkalisch reagirende Substanz auch kurz vor dem Tode in anderer Absicht in den Körper gelangt sein. Man könnte, um ein Beispiel für viele zu nennen, um Brechreiz zu erzeugen, starkes Seifenwasser gereicht haben.

§. 225. Das Aetzkali (Kalihydrat, Kali caustieum seu hydrieum) ist eine farblose, geschmolzen strahlig oder körnig krystallinische Substanz, sehr hygroskopisch und fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich (Lixivium s. Liquor kali caustici). Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich mitunter in tafelförmigen Krystallen mit 4 Atomen Krystallwasser aus. Die Lösung schmeckt äusserst laugenhaft, reagirt stark alkalisch, greift Glas- und Thongefässe an und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Auch Alkohol löst es in reichlicher Menge auf (Tinctura kalina). Letztere Lösung wird beim Stehen bald braungelb und scheidet einen harzigen Absatz (Aldehydharz) aus. In der Medicin wird häufig das in Stängelchenform ausgegossene Kali benutzt (Kali caustieum in baculis), auch Gemenge von Kali mit Kalk (Caustieum viennense). Ist Kalihydrat kohlensäurefrei, so darf es in Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag geben, muss aber in Quecksilberchloridlösung gelben, in Silbernitratlösung braunen Niederschlag hervorbringen, die beide in einem Ueberschusse desselben nicht merklich gelöst werden.

Das Aetznatron (Natronhydrat, Natrum caustieum seu hydrieum) stimmt fast in allen genannten Eigenschaften mit dem vorigen überein, ist aber, wo es in grösseren Mengen dargestellt worden (Seifenstein des Handels etc.) grobblättrig krystallinisch. Es zerfliesst an der Luft anfangs wie Kali, nimmt wie dieses Kohlensäure auf und scheidet dann Krystalle von kohlensaurem Natron aus.

Aetzkalk (Calcaria s. Calx caustica s. viva) ist weiss, er bildet meist compacte Stücke, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und dann zu staubförmigem Pulver zerfallen. Nachdem er sich zuvor hydratisirt hat, ist er in 735 Theilen kaltem Wasser (v. 15°), in 1270 Theilen siedendem Wasser löslich. Die Lösung (Aqua Calcis) schmeckt laugenhaft, reagirt alkalisch, sie trübt sich an der Luft, indem sie, ebenso wie die trockne Substanz, aus der Luft Kohlensäure anzieht; beim Verdunsten im Vacuum hinterlässt die klare Lösung hexagonale Tafeln von Kalkhydrat. Zuckerlösungen, auch Glycerin lösen reichlicher als Wasser (Zuckerkalk etc.). In Alkohol ist der Aetzkalk unlöslich und unterscheidet sich dadurch

vom Aetzbaryt. In der Weissglühhitze schmilzt er noch nicht. Von der Magnesia, die als Purgirmittel oder Antidot in den Körper gelangt sein könnte, unterscheidet er sich durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass diese durch Salzsäure gelöst (Ueberschuss der Säure zu vermeiden), aus mit Chlorammonium versetzter Lösung durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt wird, während unter ähnlichen Umständen Kalk niederfällt. Auch aus einer Lösung in Essigsäure, die überschüssige Säure enthält, wird Kalk durch das genannte Reagens gefällt, Magnesia nicht. Kalkwasser muss in Quecksilberoxydlösungen gelben, in Silberlösungen braunen Niederschlag hervorbringen. Wollte man eine vorgelegte Substanz als Causticum viennense erkennen, so könnte man das Kali durch Alkohol ausziehen, der den Kalk ungelöst lässt.

§. 226. Das von den Alkalien Gesagte gilt auch im Allgemeinen von den kohlensauren Salzen derselben, nur dass diese bedeutend schwächer ätzend wirken. Ihre Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, die leicht von anderen stärkeren ausgetrieben wird. Wir haben deshalb nicht immer, wo wir keine Kohlensäure finden, zu zweifeln, dass kohlensaures Salz vorhanden war, aber auch nicht immer, wo wir kohlensaure Alkalien antreffen, anzunehmen, dass das Alkali als Carbonat angewendet worden. Da die Alkalicarbonate in Weingeist schwer löslich sind, muss man bei ihrer Extraction diese Flüssigkeit vermeiden.

§. 227. Das kohlensaure Kali (Pottasche, Kali carbonicum, Cineres clavellati) wird in der Praxis in mehr oder minder reiner Form angewendet. Das reinste Salz, wie es jetzt z. B. aus dem Stassfurter Chlorkalium, oder durch Verbrennen von Weinstein (K. carb. e tartaro) dargestellt wird, ist farblos, pulverig, hygroskopisch, an der Luft zerfliessend. Seine concentrirten Lösungen liefern es mitunter als krystallinischen Absatz mit 2 Atomen Krystallwasser. Die Lösungen schmecken laugenhaft, reagiren alkalisch, sie erzeugen in Kalk- und Barytwasser, in Bittersalzlösung und in Silberlösung weisse Niederschläge, brausen mit Säuren auf. Einen Gehalt des Aetzkalis und Aetznatrons an den entsprechenden kohlensauren Salzen erkennt man an den Niederschlägen, die die fragliche Substanz in Barytwasser hervorbringen muss. Absoluter Weingeist löst das kohlensaure Kali nicht. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig, ohne vorher Kohlensäure zu entlassen.

Das kohlensaure Natron (Soda, Natrum carbonicum) krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen mit 10 Atomen Krystallwasser, die nicht zerfliesslich sind, schon beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Wasser verwittern, erhitzt, im Krystallwasser schmelzen und endlich dasselbe vollständig entlassen. Bei 0° sind sie in etwa 5 Theilen Wasser löslich, bei 104°,6 in etwa 0,23. Die Lösung zeigt im Allgemeinen Geschmack und Reactionen, wie sie beim vorigen Salze angegeben worden. Auch die Soda ist in absolutem Alkohol fast unlöslich.

§. 228. Die sauren kohlensauren Salze der Alkalimetalle sind weit weniger ätzend als die neutralen, sie werden selbst in grösseren Dosen ohne Schaden ertragen und bekanntlich häufig medicinisch angewendet. Abgeschieden werden sie wie die vorigen; sie sind in Wasser nicht so leicht löslich als das entsprechende neutrale Carbonat. Schon beim Kochen der ebenfalls alkalisch reagirenden und fast nur salzig schmeckenden wässrigen Lösung, leicht beim Erhitzen des trocknen Salzes wandeln sie sich unter Abgabe von Kohlensäure ganz oder theilweise in neutrales Salz um. In Alkohol sind sie schwer löslich. Das saure Kali-

salz unterscheidet sich vom neutralen dadurch, dass es luftbeständige Krystalle bildet. Das Natronsalz ist erst in etwa 11 Theilen kaltem Wasser löslich. Beide geben, wenn sie rein sind, in Bittersalzlösung keinen Niederschlag.

§. 229. Am leichtesten wird es verhältnissmässig sein, eine durch Missgriff etc. entstandene Vergiftung mit basisch kieselsaurem Alkali nachzuweisen. Die geringe Verwandschaft, die die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur hat, bürgt dafür, dass sie leicht aus ihrer Verbindung abgeschieden wird, ihr colloidaler Charakter, ihre grosse Neigung, sich an feste Stoffe anzulegen, aber dafür, dass sie nur äusserst langsam resorbirt oder fortgeführt wird. Die Asche einer Wasserglas haltenden Substanz muss, mit Salzsäure befeuchtet und geglüht, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Kieselsäure als in Wasser und Säure unlöslichen, farblosen, feuerbeständigen Rückstand liefern. Auch hier bleibt allerdings der Einwurf, dass wir mit unserer Nahrung, namentlich der pflanzlichen, wenn auch meistens nur kleine Mengen Kieselsäure aufnehmen.

§. 230. Die Sulfurete der Alkalien und das zum Enthaaren von Fellen gebrauchte Schwefelcalcium sind in Wasser löslich und können durch dieses aus dem Untersuchungsobjecte ausgezogen werden. Doch ist zu beachten, dass, da die löslichen Sulfurete, wie es mir scheint, noch weniger Diffusionsvermögen als die Alkalihydrate besitzen, bei Anstellung eines dialytischen Abscheidungsversuches wenigstens nur sehr langsam grössere Mengen ins Diffusat übergehen werden. Die Lösungen der Polysulfurete sind sogleich gelb, die der Monosulfurete und Sulfhydrate werden nach einiger Zeit gelb gefärbt. Diese Lösungen werden mit Nitroprussidnatrium schön blauviolett. Bleizucker, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid präcipitiren aus ihnen schwarze oder doch bald schwarz werdende Schwefelmetalle. Salzsäure entwickelt aus ihnen Schwefelwasserstoff, indem bei den Polysulfureten zugleich eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel entsteht.

Will man die Basis in einem solchen Sulfuret qualitativ oder quantitativ bestimmen, so muss man vorher durch Eindampfen mit Salzsäure das Chlorid derselben darstellen.

Von den unterchlorigsauren Salzen des Kalis, Natrons, Kalks wird beim Chlor die Rede sein.

III. Ammoniak, Ammoniakderivate und Nitrokörper.

Ammoniak.

§. 231. Von Vergiftungen mit Aetzammoniak (Liquor s. Spiritus ammonii caustici, Ammonium liquidum), welches als Arzneimittel und als in der Technik verwerthete Substanz zugänglich ist, sind bei Orfila (a. a. O.) einzelne Fälle mitgetheilt. Neben Vergiftungen nach Einführung der

wässrigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniaks (Liquor Dzondii) in den Darm, sind auch solche beachtenswerth, in denen das gasförmige Ammoniak eingeathmet wurde und bei denen nach dem Tode eine geringere oder stärkere Affection der Schleimhäute des Respirationsapparates sichtbar war. Ob mit kohlensaurem Ammoniak, das dem Aetzammon in der Wirkung nahe kommt, bereits Vergiftungen bei Menschen vorgekommen, will ich dahin gestellt sein lassen, ebenso ob sonstige in Medicin oder Technik benutzte Ammoniakverbindungen (Chlorammonium, schwefelsaures, bernsteinsaures, essigsaures Ammoniak, Linimentum ammoniatum etc.) zu solchen Veranlassung gegeben haben. Ueber die Wirkung des Aetzammoniaks (und kohlensauren Ammoniaks) lässt sich im Allgemeinen Aehnliches als von der der Alkalien sagen. Es kommt bei ihnen vorzüglich die bedeutende Alkalescenz in Betracht, die Aetzungen, Entzündungen der Schleimhäute veranlasst. Letztere können bis zum Brandigwerden und zur Perforation vorschreiten (helle Farbe, Dünnflüssigkeit des Blutes). Der Hauptunterschied des Ammoniaks von den Giften der vorigen Gruppe liegt in seiner Flüchtigkeit. Wenn dieselbe einerseits die örtlichen Wirkungen dieser Substanz minder lange andauern lässt, so gestattet sie andererseits auch die chemische Nachsuchung und Unterscheidung von den Giften der vorigen Gruppe, wenigstens dort, wo noch Speisereste vorhanden sind, oder bald nach geschehener Vergiftung Vomiren erfolgte und das Erbrochene zur Untersuchung vorgelegt werden kann. Es wird hier wohl stets neben alkalischer Reaction der starke Geruch des Ammoniaks hervortreten, der ja auch dem kohlensauren Salze eigenthümlich ist. Bei einer Destillation des, wenn nöthig, mit Wasser, besser mit Alkohol, zu dünnem Brei angerührten Objectes wird man ein alkalisch reagirendes Destillat erzielen, welches, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann im Wasserbade verdunstet, einen in Alkohol unlöslichen Salzrückstand liefern muss. Man kann die Untersuchung auf Ammoniak mit der auf freie Alkalihydrate, Barythydrat etc. combiniren, indem man das Auskochen mit Weingeist in einer Retorte vornimmt und die sich entwickelnden Dämpfe vorsichtig abkühlt. Das Destillat müsste, wenn genügend lange erwärmt worden, das Ammoniak, der Rückstand in der Retorte die genannten Hydrate gelöst enthalten. Allerdings kann dem Experimente nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn dasselbe so bald vorgenommen worden, dass inzwischen nicht alkalische Gährung im Objecte eingetreten sein konnte.

Auch die Eventualität darf nicht aus den Augen gelassen werden, dass die Vergiftung mittelst eines festen Alkalis stattgefunden habe, welches seinerseits wieder auf einzelne Bestandtheile des Objectes (Albuminate etc.) chemisch zersetzend eingewirkt und aus diesen Ammoniak frei gemacht haben kann.

Da bei Vergiftungen mit Ammoniak der Tod oft nicht sogleich, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, so wird in den meisten Fällen nach dem Tode weder aus Magen- noch Darminhalt Ammoniak abgeschieden werden können, oder wenigstens, wenn dies auch möglich

sein sollte, nicht mehr zu beweisen sein, dass in der That dieses Ammoniak die Ursache des Todes gewesen. Auch andere Vorgänge könnten Gegenwart von freiem Ammoniak in jenen Körpertheilen bedingen (und es können bei manchen Leichen in den ersten 24 Stunden, die man in der Regel zwischen Tod und Section verstreichen lässt, schon Zersetzungen eintreten, die Ammoniak liefern). Wenn man auch im Harne und andern Excreten bei Vergiftungen mit Ammoniak die Menge letzterer Substanz oder wenigstens ihrer Salze über das Normale erhöht findet, so ist doch auch dieser Umstand nur mit grösster Vorsicht zu benutzen, da eben der Harn oft sehr bald in alkalische Gährung gelangt, bei der aus dem Harnstoff desselben kohlensaures Ammoniak hervorgeht. Auch krankhafte Vorgänge können eine erhöhte Ammoniak-Absonderung bewirken und namentlich kann als Medicament genossenes Chlorammonium etc. die vermehrte Absonderung veranlasst haben.

§. 232. Hat man Ursache, Ammoniak als Veranlassung einer Vergiftung anzusehen und hat man aus Körpertheilen, Speiseresten oder Erbrochenem, wie oben gezeigt, ein Destillat gewonnen, welches das Gift im freien Zustande enthält, so kann man mit demselben folgende Versuche anstellen.

Die Salzmasse, die nach dem Verdunsten der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit zurückgeblieben ist, giebt, in wenig Wasser gelöst, mit Natronhydrat erhitzt, den deutlichen Geruch nach freiem Ammoniak. Ein Stück schwedischen Filtrirpapieres, welches in frisch bereitete wässrige Hämatoxylinlösung (1 : 100) getaucht worden, sogleich in die Dämpfe gebracht, färbt sich prachtvoll blauviolett [1]). Schwedisches Filtrirpapier, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, färbt sich in den Dämpfen schwarz, ein Streifen feuchten Curcumapapieres braun, rothes Lackmuspapier blau. Etwas grössere Mengen werden mittelst eines in concentrirte Salzsäure getauchten Glasstabes erkannt an den sich bildenden weissen Nebeln von Chlorammonium. Leitet man die Ammoniakdämpfe in verdünnte Salzsäure, oder wendet man zur Sättigung des oben erwähnten ersten Destillates Salzsäure an, so hinterlässt die salzsaure Lösung beim folgenden Verdunsten ebenfalls einen weissen Salzrückstand, der in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Letzterer Rückstand, in wenig Wasser gelöst, giebt, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne gebracht, ein gelbes, dem Kaliumplatinchlorid ähnliches Doppelsalz, welches ebenfalls in Aetherweingeist schwer löslich ist und ebenso wie das genannte Kalisalz zur quantitativen Bestimmung des

[1]) Man darf die Flüssigkeit nicht so stark erhitzen, dass sie siedet, weil sonst leicht Natron verspritzen würde, welches letztere ebenfalls auf Hämatoxylin in angegebener Weise wirkt. Sollte die Flüssigkeit zum Sieden gekommen sein, so muss man sie vom Feuer nehmen, das Gefäss lose mit dem Finger verschliessen und erst dann das Hämatoxylinpapier, ohne damit die Wandungen des Gefässes zu berühren, einführen, wenn dieselbe etwas erkaltet ist.

Ammoniaks benutzt werden kann. Dasselbe enthält in 100 Theilen 7,61 Theile Ammoniak. Um Verwechslungen mit Kali vorzubeugen, ist es empfehlenswerth, namentlich dort, wo man aus schon gebildeten Salzen das Ammoniak wieder frei machen will, kein Kalihydrat, sondern, wie oben beschrieben, Natronhydrat anzuwenden. Selbst wenn Spuren von letzterem durch Verspritzen etc. ins Destillat gelangen sollten, werden sie das Resultat nicht stören, sobald man nur so viel Platinchlorid zugesetzt hat, dass dies auch alles Natron in das (in Aetheralkohol lösliche) Natriumplatinchlorid umwandeln kann. Um sicher zu sein, dass aus dem Objecte der Untersuchung alles Ammoniak ins Destillat gelangte, ist es nothwendig, die Destillation lange andauern zu lassen. Man kann von Zeit zu Zeit die entwickelten Dämpfe mittelst Hämatoxylinpapier prüfen und muss so lange fortfahren zu destilliren, bis dies nicht mehr von den Dämpfen verändert wird. Zusatz von Alkohol begünstigt den schnellen Uebergang des Ammoniaks in das Destillat. Das Destillat muss in Sublimatlösung weissen Niederschlag geben.

§. **233.** Da in Speiseresten oder Erbrochenem das Ammoniak durch vorgefundene Säuren theilweise neutralisirt sein kann, so kann es wünschenswerth werden, auch dieses gebundene Ammoniak abzuscheiden. Auch hier ist die Destillation mit Natronhydrat zu empfehlen. Man darf aber nicht vergessen, dass Natronhydrat namentlich in der Wärme auch Albuminate und ähnliche Stoffe so verändern kann, dass ein Theil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniak oder diesem ähnlich reagirenden Stoffen entweicht. Gerade in diesem Falle ist möglichst Sorge zu tragen, dass die wässrige Natronlösung nicht im Laufe des Eindampfens so concentrirt werde, dass Zersetzungen zu befürchten sind. Alkoholzusatz ist hier in doppelter Beziehung zu empfehlen, einmal weil, wie angedeutet, mit den Dämpfen desselben das Ammoniak leichter überdestillirt, dann weil er die Zersetzung der Albuminate in einem gewissen Grade hindert. Es ist zu empfehlen, das Object mit Wasser zum dünnen Brei zu verwandeln, mindestens $^1/_4$ Volum Natronlauge (1 : 4) zuzufügen, endlich ein gleiches Volum Alkohol von etwa 90 %. Man lässt kalt einige Stunden stehen und destillirt nur so viel Flüssigkeit ab, dass ihr Volum demjenigen des zugesetzten Weingeistes gleich kommt. Sollte noch Ammoniak im Rückstande vorhanden sein, so versetzt man noch einmal mit gleicher Menge Alkohol und wiederholt die Destillation in angegebener Weise. Zur quantitativen Bestimmung wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid vermischt, verdunstet und mit dem Rückstande wie bei der entsprechenden Kaliumverbindung verfahren (§. 214).

Ein anderer Weg wäre der, dass man eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz (etwa 10—20 CC.) mit etwa dem doppelten Volum Kalkmilch versetzt, unter eine Glasglocke bringt, unter der sich auch zugleich ein Gefäss mit einer genau gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure (20—50 CC.) (auf ein Liter 4,9 Gramm Schwefelsäurehydrat, d. h. $^1/_{10}$ Aequivalent) befindet. Die Glocke steht auf einer matt

geschliffenen Glasplatte und muss den Raum luftdicht schliessen. Nach zwei bis drei Tagen wird durch Rücktitriren mit Natronlauge (auf ein Liter 4,0 Gramm reines Aetznatron) die Menge der ungesättigt gebliebenen Säure bestimmt. Da bei der angegebenen Concentration beider Probeflüssigkeiten dieselben genau gleichwerthig sind, so wird jeder CC., den man von der Natronlauge weniger verbraucht hat, als vorher Säure unter die Glocke gegeben, nur mit 0,0017 multiplicirt zu werden brauchen, um die Menge des vorhandenen Ammoniaks zu zeigen. Als Index bei der Titration dient Lackmustinctur, mit der man die Säure so lange versetzt, bis diese deutlich roth gefärbt ist. Man lässt so lange von der titrirten Natronlauge zufliessen, bis eine blauviolette Farbennuance eingetreten, die einige Minuten constant bleibt und auf Zusatz des nächsten Tropfens der Lauge in ein reines Blau übergehen würde.

Selbstverständlich braucht man, um zu ermitteln, wie viel freies Ammoniak noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden, nur eine Probe desselben ohne Zusatz von Kalkmilch unter die Glocke zu bringen, doch muss man dann durch Einhaltung möglichst niederer Temperatur oder durch Alkoholzusatz Sorge tragen, dass nicht Fäulniss neue Mengen von Ammoniak bilde. Auch hier dient als Absorbens titrirte Schwefelsäure.

Falls man das aus Hydrargyrum amidato-bichloratum abscheidbare Ammoniak nachweisen wollte, in der Absicht, nachdem Quecksilber gefunden, eine Vergiftung gerade mit ersterem Präparate darzuthun, würde man ebenfalls mit Natronlauge erhitzen müssen, durch dieselbe aber nur einen Theil des vorhandenen Stickstoffs und Wasserstoffs in Form von Ammoniak austreiben (siehe übrigens §. 82).

§. 234. Als Corpus delicti bei einer Untersuchung auf Ammoniak kann man einen Theil des Platindoppelchlorides einreichen.

§. 235. Alles bisher Gesagte gilt nur von solchen Vergiftungen, bei denen das Ammoniak in den Darmtractus gelangt war. Für die Nachweisung einer Vergiftung durch eingeathmete Ammoniakdämpfe (Luft in Räumen, in welchen Guano lagert, in den Reinigungsräumen der Leuchtgasfabriken, in der aber auch Cyanammonium vorkommen kann etc.) kann der Chemiker nur insofern etwas beitragen, als er reichliche Mengen des fraglichen Gases in der Luft derjenigen Räume constatirt, in denen die Erkrankung erfolgte. Qualitativ würde diese Aufgabe dadurch erreicht werden, dass das erwähnte Hämatoxylinpapier, ebenso Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, nachdem sie kurze Zeit in der fraglichen Atmosphäre aufgehängt gewesen, die bereits bezeichneten Färbungen annehmen. Will man annähernd quantitativ nachweisen, wie viel Ammoniak in der zu untersuchenden Luft vorhanden, so lasse man ein gemessenes Luftquantum durch eine bekannte Menge der zur Bestimmung des Kalihydrates vorgeschriebenen titrirten Schwefelsäure streichen (§. 220). Man kann den Versuch so ausführen, dass man in eine Woulf'sche Flasche, die etwa zur Hälfte davon gefüllt wird, 50 — 100 CC. der genannten Säure giesst. Durch den einen Tubulus

derselben ist mittelst eines luftdicht schliessenden Korkes ein Glasrohr von nicht zu grossem Lumen geführt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht und durch welches das zu untersuchende Luftgemenge eindringen kann. Der zweite Tubulus wird ebenfalls durch einen luftdicht schliessenden Kork mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohre versehen, dessen eines Ende nur gerade durch den Kork hindurchgeht. An dieses Glasrohr befestigt man in passender Weise einen Aspirator, mit dessen Hülfe man durch die Säure langsam Luft hindurchsaugt, indem man sich zugleich genau merkt, wie viel Wasser abgeflossen, d. h. wie viel Luft durch die Säure hindurch gewandert ist. Je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt der Luft an Ammoniak muss man geringere oder grössere Mengen der Luft hindurchsaugen. Wenn die Luft wirklich zu ernstlicheren Erkrankungen Anlass gegeben, so dürften 5—10 Liter genügen, die Ammoniakmenge annähernd genau festzustellen. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses mittelst titrirter Natronlauge (§. 220) bestimmt man schliesslich, wie viel der in den Apparat gegebenen Säure durch Ammoniak gesättigt worden. Jeder CC. Säure, der durch Ammoniak neutralisirt wurde, entspricht 0,017 Gramm. Das Resultat des Versuches ist allerdings nur ein annähernd richtiges; um es zu corrigiren, müsste der Feuchtigkeitsgehalt der Luft und die Tension des Wasserdampfes bei der obwaltenden Temperatur und dem betr. Barometerstande berücksichtigt werden. Das Plus, welches durch diese bei Berechnung des durch den Apparat gewanderten Luftgemenges erzielt wird, wäre in Abzug zu bringen. Indessen wird der bei gewöhnlicher Temperatur angestellte Versuch immer genügen, darzuthun, dass die Luft viel mehr Ammoniak enthält als gewöhnliche atmosphärische Luft, deren Gehalt an Ammoniak durchschnittlich 1,3—3,3 Theile auf 10 Millionen beträgt.

§. 236. Die Aetzammoniakflüssigkeit der Apotheken ist eine wässrige Lösung von Ammoniakgas. Sie enthält fast durchgängig 9,75—10 % des letzteren. Wasser kann indessen weit mehr aufnehmen (Liq. ammon. duplex der Droguisten). Sie ist farblos, hat ein spec. Gew. gegen 0,96 (d. h. die officinelle), schmeckt äusserst stark caustisch und besitzt den Geruch des Ammoniaks. Auf Lackmus reagirt sie alkalisch. An der Luft entlässt sie ihr Ammoniak allmählig, beim Verdunsten derselben bleibt kein Rückstand. Ueberschüssige Weinsäure giebt farblos krystallinischen Niederschlag, der etwas weniger schwer löslich als das saure weinsaure Kali ist und, mit Kalihydrat erwärmt, wieder Ammoniak entlässt. In Baryt- und Kalkwasser bringt freies Ammoniak und seine Lösung keinen Niederschlag hervor. Mit Weingeist ist Aetzammoniakflüssigkeit in allen Verhältnissen mischbar (Liquor ammonii vinosus) und Weingeist absorbirt auch reichliche Mengen von gasförmigem Ammoniak (Liquor ammonii spirituosus Dzondii). Die durch Schütteln von wässriger Ammoniaklösung mit Oel dargestellten Linimente dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab; beim Erwärmen wird dasselbe leicht ausgetrieben.

Das kohlensaure Ammoniak (Ammonium carbonicum) des Handels ist ein anderthalb saures Salz. Es kommt in festen, strahlig krystallinischen, durchsichtigen Massen vor, die sich beim Liegen bald mit einer weissen pulverigen Kruste überkleiden und allmählig ganz zu solchem weissen Pulver (zweifach saures Salz) zerfallen. An der Luft dunsten sie reichlich Ammoniak ab, auch die wässrige

Lösung derselben, die etwa in 3—4 Theilen 1 Theil Salz enthält, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen, davon ab und riecht in Folge dessen ammoniakalisch. Beim Erwärmen verflüchtigt sich kohlensaures Ammoniak völlig. Beim Uebergiessen mit Säuren entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure. Die wässrige Lösung trübt Kalk- und Barytwasser. Das Ammonium carbonicum pyro-oleosum ist ein durch Destillation thierischer Stoffe gebildetes, Empyreuma enthaltendes Salz. Der Geruch des Empyreuma wird deutlich hervortreten, nachdem man das Salz mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Die Salze des Ammoniums mit Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure sind farblos und gleichen in vielen Eigenschaften den entsprechenden Kalisalzen. Mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, geben sie Ammoniak ab. Ihre mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird durch phosphormolybdänsaures Natron (siehe später) gelb gefällt.

Flüchtige amidische Substanzen.

§. 237. Was so eben vom Ammoniak gesagt worden, gilt auch von einzelnen solcher flüchtiger Derivate desselben, in denen Wasserstoff als durch organische Radicale vertreten gedacht werden kann (amin- und amidartige Verbindungen).

Viele derselben stehen dem Ammoniak hinsichtlich der Basicität nahe (Trimethylamin etc.), einige kommen ihm in derselben gleich, wenige übertreffen dasselbe sogar (Aethylamin). Manche theilen mit dem Ammoniak die alkalische Reaction, also die Reaction auf Hämatoxylin, Lackmus, Curcuma. Einzelne sind auch durch den Geruch kaum von ihm zu unterscheiden (Methyl-, Aethylamin) und einzelne endlich können wie das Ammoniak durch Zersetzung mittelst Kali- oder Natronhydrat aus Bestandtheilen des pflanzlichen und thierischen Körpers gebildet werden.

Wenn vorläufig Vergiftungen mit hierher gehörigen Stoffen kaum vorgekommen sein dürften und auch keine Aussicht vorhanden, dass dies sobald geschehen werde, so interessiren sie uns doch, weil sie als Zersetzungsproducte anderer organischer Stoffe auftreten können. Wir wollen in Bezug auf diese Amide hier darauf hinweisen, dass sie grösstentheils schwerer flüchtig als das Ammoniak (einzelne bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, sondern flüssig sind — Trimethylamin) und dass sie, so weit sie bisher untersucht werden konnten, sich von diesem dadurch unterscheiden, dass ihre salzsauren Verbindungen in absolutem Alkohol löslich sind. Letzterer Umstand ermöglicht eine Trennung dort, wo einmal zu befürchten wäre, dass mit abgeschiedenem Ammoniak amidische Stoffe in das Destillat gelangt wären.

Strenge genommen, gehören auch die flüchtigen Alkaloide, Nicotin, Coniin etc. hieher. In der That gelingt auch ihre Abscheidung aus Speiseresten, Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, ihre Trennung von Ammoniak etc. nach den oben angedeuteten Principien ziemlich gut (vergl. auch Vorproben). Da aber manches von den sogenannten nicht flüchtigen Alkaloiden zu sagende Allgemeine auch für sie gilt und ferner auch die für diese zu besprechenden Abscheidungsmethoden auf sie Anwendung finden, so wollen wir ihre Besprechung bis auf spätere Gelegenheit verschieben.

Anilin, Nitrobenzin, Anilinfarben.

§. **238.** Diese Substanzen werden sämmtlich aus dem leichter siedenden Theile des Steinkohlentheeres, d. h. aus Benzin[1]) oder einem Gemische dieses Körpers mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen (Toluol) dargestellt. Ihre Industrie hat in den letzten Jahren einen bewunderungswürdigen Aufschwung genommen. Wenn wir diese Stoffe hier gemeinschaftlich betrachten, so motivirt sich dies nicht gerade durch chemische Aehnlichkeit; die Gründe dafür sind vielmehr in den genetischen Beziehungen derselben zu einander (Abstammung aus ein und demselben Ausgangsmaterial, Möglichkeit, diese Substanzen aus einander abzuleiten etc.) zu suchen. Eine Untersuchung auf diese Stoffe ist nur dann indicirt, wenn bei der Vorprüfung Beobachtungen gemacht wurden, aus denen ihre Anwesenheit wahrscheinlich wird.

§. **239.** Das Nitrobenzin (Mirbane-Essenz) ist zunächst als Material für die Darstellung des Anilins und der aus diesem bereiteten Farben, also als eine Substanz, die in den zur Darstellung von Anilinfarben bestimmten Etablissements in grossen Mengen bereitet und vorräthig gehalten wird, bemerkenswerth. Weiter ist aber auch seine Verwendung als Surrogat des Bittermandelöles in der Parfümerie, namentlich auch in den Conditoreien und bei der Liqueurfabrikation hervorzuheben.

§. **240.** Fälle, in denen tödliche Vergiftung mit Nitrobenzin bei Menschen beobachtet worden, theilt Letheby[2]) mit. Sowohl dort, wo ein Mensch längere Zeit in einer mit Nitrobenzin geschwängerten Atmosphäre verbrachte, als dort, wo durch Versehen grössere Mengen des Giftes in Mund und Darmkanal gelangten, hat man den Tod eintreten sehen. Eine

---

[1]) Ueber das Benzin möge hier so viel gesagt sein, dass, wenn auch hie und da behauptet worden, dass dasselbe gesundheitsgefährlich sei, doch andererseits sehr viele Beobachtungen vorliegen, nach denen auch verhältnissmässig grosse Gaben dieses Stoffes ohne Schaden vertragen werden, oder doch nur vorübergehende Störungen hervorbringen. (Vergl. z. B. Mosler's Helminthologische Studien, 1864, p. 69, und Berliner klin. Wochenschr. 1864, p. 317; ferner Perrin in L'Union med. 1861, p. 92, und Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei, Suppl. 1864, p. 272.) — Sollte man einmal in den Fall kommen, das Benzin nachweisen zu müssen, so wäre das betreffende Untersuchungsobject der Destillation (im Wasserbade) zu unterwerfen. Das Benzin, wenn es wirklich vorhanden, müsste als eine farblose, in Wasser unlösliche und auf demselben schwimmende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit ins Destillat übergehen. Mit Hülfe einer Bürette vom Wasser getrennt, mit rauchender Salpetersäure behandelt, muss es in das durch seinen bittermandelähnlichen Geruch ausgezeichnete Nitrobenzin übergehen, das beim Verdünnen des rothbraun gewordenen Salpetersäuregemisches sich als gelbliches Oel am Boden abscheidet. Durch letztere Reaction würde sich Benzin vom Petroleumäther, dem leichter siedenden Antheile des Steinöles, unterscheiden, welcher im übrigen leicht mit ihm verwechselt werden könnte. Petroleumäther vermag übrigens nicht Asphalt zu lösen, der in Benzin löslich ist. Benzin siedet bei 80°—81° C., Petroleumäther beginnt schon früher zu sieden.

[2]) Med. chir. Review. 1863. Vergl. Wittstein Vierteljahrsschrift, B. 13, p. 562.

Reihe von Vergiftungsversuchen an Thieren, sowohl anderer Experimentatoren als selbst angestellte, theilt Bergmann mit [1]). Von den bei einer Vergiftung mit Nitrobenzin eintretenden Erscheinungen mögen hier genannt werden die starke Benommenheit, Schwindel und Coma und ein allmählig in den Tod übergehender Sopor. Die Schleimhäute des Magens und Darms werden meist blass gefunden, die Lungen häufig mit subpleuralen Eckchymosen versehen, der Sinus der dura mater von Blut strotzend. Blut und Harn lassen den Geruch des Nitrobenzins erkennen. Magen- und Darminhalt zeigen wohl in den meisten Fällen, auch einige Tage nach geschehener Verabreichung, noch Ueberbleibsel des unzersetzten Giftes, die man durch Abspülen der Magenwandungen mittelst Wasser als in diesem unlösliche und untersinkende ölige Tropfen sichtbar machen kann und die man durch Ausschütteln mit Aether sammeln könnte. Da die Resorption des Nitrobenzins sicher nur eine sehr langsame sein kann, so erscheint es schon hieraus erklärt, wenn man die schädlichen Wirkungen des Stoffes mitunter erst nach Tagen eintreten sieht.

§. 241. Letheby sucht die Wirkung des Nitrobenzins daraus zu erklären, dass er eine Umwandlung desselben in Anilin annimmt, wie dieselbe durch reducirende Stoffe leicht ausserhalb des Körpers hervorgebracht werden kann. Er behauptet, aus dem Gehirn und Harn, hie und da auch aus Magen und Leber vergifteter Thiere Spuren von Anilin abgeschieden zu haben. Bergmann widerspricht dieser Annahme; es ist ihm unwahrscheinlich, dass eine solche Reduction in der Blutbahn stattfinden werde, auch war es ihm nicht möglich, im Harn Anilin nachzuweisen. Wenn ich auch zugeben muss, dass eine Metamorphose des Nitrobenzins zu Anilin innerhalb der Blutbahn unwahrscheinlich ist, so kann ich doch die Möglichkeit nicht bestreiten, dass bereits im Darmtractus eine solche statthaben könne, dass also neben unzersetztem Nitrobenzin, dessen Gegenwart im Blute wohl nicht geleugnet werden kann, auch etwas Anilin oder dessen Salze zur Resorption gelangen. Wenn diese auch wohl stets in so geringer Menge auf einmal vorhanden sein mögen, dass durch ihre Gegenwart die Vergiftungserscheinungen nicht erklärt werden können, so hat doch, wie ich glaube, der Gerichtschemiker die Möglichkeit, sie im Blute, Mageninhalt oder Harn anzutreffen, im Auge zu behalten.

§. 242. Die Entdeckung in Gemengen, in denen das Nitrobenzin nachgewiesen werden soll, hat keine besondere Schwierigkeit; der charakteristische Geruch, die Schwerlöslichkeit in Wasser verräth schon verhältnissmässig kleine Mengen der Substanz. Bei einer fractionirten Destillation unter Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure [2]), dass das Gemenge

[1]) Prager med. Vierteljahrsschrift, Jahrg. 1866, p. 109. Vergl. übrigens auch Guttmann im Arch. f. Anat. u. Physiol., Jahrg. 1866, p. 214.

[2]) Um von Anfang an das etwa vorhandene Anilin (in Form seines Sulfates) von dem Destillate fern zu halten.

gerade sauer reagirt, wird zunächst Wasser mit den leichter flüchtigen Bestandtheilen übergehen; erst wenn das Gemenge fast trocken geworden, wird Nitrobenzin ins Destillat gelangen. Namentlich wenn man so kleine Mengen des Giftes erwarten kann, dass auf dem oben beschriebenen mechanischen Wege keine Abscheidung möglich, ist eine solche Destillation zu empfehlen. Die Destillation geschieht aus einer Glasretorte mit angelegtem Kühlapparat; es ist vortheilhaft, um zu starkes Erhitzen zu vermeiden, erstere im Chlorcalciumbade zu erwärmen. Sobald man den Uebergang von einer nach Nitrobenzin riechenden Substanz bemerkt, wechselt man das Vorlagegefäss. Nach beendigter Destillation wird sich das Nitrobenzin gemengt mit Wasser vorfinden. Um es vollkommen von letzterem zu trennen, kann man das Destillat durch Schütteln mit Aether (zwei- bis dreimal) ausziehen, und die abgehobenen Aetherlösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Einige Tropfen des Verdunstungsrückstandes kann man in ein Glasröhrchen einschmelzen und als Corpus delicti einreichen.

§. 243. Das Nitrobenzin ist eine farblose oder blassgelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser (= 1,209 sp. Gew.), mit ausgeprägtem Geruch, der dem des Bittermandelöles täuschend ähnlich ist[1]). Sein Siedepunkt liegt bei 213°, bei + 3° wird es krystallinisch. In Wasser ist es fast unlöslich; mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Um das Nitrobenzin weiter als solches zu constatiren, kann man dasselbe in Anilin überführen und die bei diesem weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen. Man löst die für Nitrobenzin gehaltene Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt in ein nicht zu enges Reagensglas mit etwas Zinkpulver und verdünnter Salzsäure und lässt die Wasserstoffentwickelung 10—15 Minuten andauern. Die Flüssigkeit wird nach Aufhören der Gasentwickelung mit Kali übersättigt, durch zwei- bis dreimaliges anhaltendes Schütteln mit Aether das Anilin in diesen übergeführt und die Aetherlösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Oder man behandelt das Nitrobenzin mit verdünnter Essigsäure und Eisenpulver und unterwirft das Gemenge, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, der Destillation bis zur Trockne, wobei essigsaures Anilin überdestillirt (Erkennung siehe §. 249).

§. 244. Speciell die Frage zu entscheiden, ob eine unter obigen Umständen abgeschiedene Substanz Nitrobenzin oder das ihm ähnliche Bittermandelöl sei, gelingt durch die eben erwähnte Umwandlung in Anilin, die unter den beschriebenen Bedingungen beim Bittermandelöl nicht eintritt. Hat man etwas grössere Mengen (etwa 5—8 Tropfen) zur Verfügung, so kann man auch noch die von mir em-

---

[1]) Wenn käufliche, namentlich aber die zu Anilinfarben zu verarbeitenden Sorten des Nitrobenzins einen unangenehmen Beigeruch zeigen, so rührt dieser von fremden Stoffen — Nitroproducten der Homologe des Benzins (Nitrotoluol etc.) — her.

pfohlene Unterscheidungsmethode[1]) anwenden. Man mischt die Substanz mit 4—5 Tropfen Alkohol und bringt ein höchstens linsengrosses Stück Natrium-Metall in das Gemisch. Bei Gegenwart von Bittermandelöl wird sich das Metall mit einer rein weissen flockigen Masse umlagern, während die Flüssigkeit nicht dunkler wird. Bei Anwesenheit von Nitrobenzin wird die Flüssigkeit sogleich eine tiefdunkelbraune Farbe annehmen. Bittermandelöl ist endlich in wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löslich, Nitrobenzin nicht.

§. 245. Will man einmal in einem Liqueur oder Branntwein[2]) einen Gehalt an Nitrobenzin darthun, so würde auch hier eine fractionirte Destillation bei möglichst niederer Temperatur zur Entfernung des Alkohols zu empfehlen sein. Sehr häufig braucht man hier aber nur die zu untersuchende Flüssigkeit auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ zu verdunsten und kann dann aus dem Rückstande in der Retorte das Nitrobenzin mittelst Aether ausziehen.

§. 246. Anilin ist das zweite Zwischenglied, in welches bei der Bereitung von Theerfarben das Material übergeführt wird. Auch von diesem finden sich in solchen Fabriken oft sehr beträchtliche Mengen in Vorrath[3]). In der Medicin hat man mitunter Gebrauch von Anilin, häufiger von dessen Salzen gemacht.

§. 247. Hinsichtlich einer Zusammenstellung der in der Literatur niedergelegten Angaben über Vergiftungserscheinungen, die nach innerlichem Genuss von Anilin oder nach dem Einathmen von Anilindämpfen vorgekommen, verweise ich auf den schon oben citirten Aufsatz Bergmann's, sowie auf eine Arbeit von Sonnenkalb[4]); endlich auf eine Mittheilung Schuchardt's[5]).

Vergiftung von Menschen mit tödlichem Ausgange ist meines Wissens bisher nicht beobachtet worden. Unter den Erscheinungen, die man bei der Section von mit Anilin vergifteten Thieren wahrgenommen, ist eben-

---

[1]) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 2, p. 232.

[2]) Ein Zusatz von Mirbane-Essenz zum gewöhnlichen Branntwein ist hier in Russland neuerdings häufiger versucht worden. Indem einzelne Fabrikanten von der Absicht ausgingen, durch Zusatz von Bittermandelöl den Fuselgeschmack des Branntweins zu verdecken, kamen sie (ob absichtlich, ob selbst getäuscht?) auch dahin, statt diesem das erst genannte Surrogat zu gebrauchen.

[3]) Wenn schon beim Nitrobenzin angedeutet wurde, dass es in den technischen Etablissements und im Handel meist mit fremden Stoffen vermengt gewonnen werde, so gilt das auch von dem aus ihm bereiteten Anilin. Ich muss dahin gestellt sein lassen, ob nicht bei beiden Flüssigkeiten einzelne Unterschiede in der Wirkung, die man bei Versuchen mit verschiedenen Handelssorten beobachtete, von der grösseren oder geringeren Reinheit des Materials abhängen und namentlich ob nicht gerade einzelne jener verunreinigenden Stoffe bei Weitem stärker giftig wirken, als reines Nitrobenzin oder reines Anilin.

[4]) „Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medico-polizeil. Beziehung." Leipzig, Wiegand. 1864.

[5]) Virchow's Arch. f. path. Anat., B. 20, p. 446.

falls die Veränderung in den Lungen (lobäre Infiltrationen etc.), die Blutfülle der dura mater beachtenswerth. Der Magen scheint meistens nur katarrhalisch, der Darm gar nicht afficirt zu werden.

Eine Aufnahme des Anilins in die Blutbahn ist schon wegen der grossen Neigung dieser Substanz, in Wasser lösliche Salze zu bilden, leichter als beim Nitrobenzin. Einige der bisher mit dem Gegenstand beschäftigt gewesenen Experimentatoren sprechen von einem starken Anilingeruch des von vergifteten Thieren gesammelten Harnes [1]).

Weder eine coagulirende noch eine die Coagulation der Albuminate hindernde Wirkung des Anilins, aus denen man die Vergiftungssymptome hat erklären wollen (Sonnenkalb — Olivier und Bergeron), hat bisher unzweifelhaft festgestellt werden können. Letheby[2]), auch Turnbull glaubten, dass das Anilin theilweise an der Oberfläche des Körpers oxydirt werde. Ersterer glaubt, die purpurrothe Färbung, die er namentlich an den Lippen, Fingernägeln etc. mit Anilin Vergifteter wahrgenommen, daraus erklären zu können. Wenn Bergmann dieser Annahme nicht beipflichtet, so muss ich doch gestehen, dass ich mir die violette Färbung der Nägel und Haare, wie ich sie bei in Anilinfabriken beschäftigten Leuten gesehen, ferner die rothviolette Färbung, die, nach meiner Erfahrung wenigstens, der Schweiss einzelner in Anilinfabriken beschäftigter Personen zeigt, nur durch Annahme partieller Oxydation im Körper erklären kann. Ich glaube, dass man hier einen Unterschied machen muss zwischen der Imbibition einzelner Körpertheile mit wirklichem vom Anilin abstammenden Farbstoff und einer aus venöser Stauung entstandenen cyanotischen Färbung der Haut, die selbstverständlich neben einander vorkommen können.

§. 248. Die Abscheidung des Anilins würde am besten so versucht werden, dass man die fraglichen Objecte unter Zusatz von so viel Aetzkalilauge, dass dadurch alkalische Reaction herbeigeführt wird, der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwirft. Da bei einer Destillation mit Schwefelsäure angesäuerter Objecte ein Uebergang des Anilins ins Destillat nicht zu befürchten steht, so kann der Versuch auf Anilin in dem Destillationsrückstande der vorher erwähnten Probe auf Nitrobenzin ausgeführt werden, den man nun wieder mit Wasser aufweicht und mit Kali übersättigt. Letheby lässt den Destillationsrückstand mit starkem Weingeist (90 %) ausziehen, fällt aus der Tinctur fremde Stoffe durch Bleiessig und den Ueberschuss des letzteren durch schwefelsaures Natron. Er verdunstet dann auf ein kleines Volum und unterwirft den hier erhaltenen Rückstand der Destillation mit Kali. Im Allgemeinen lassen sich

---

[1]) Wenn ein solcher Geruch wirklich von Anilin herstammen soll, so muss der Harn entweder von Anfang an alkalisch reagirt haben, oder vorher in alkalische Gährung übergegangen sein. Auch stehen Wöhler's und Frerich's, auch Friedländer's (Nonnulla de experimento pharmacologico, Dorpati, 1852, p. 38) ältere Erfahrungen mit obiger Angabe in Widerspruch.

[2]) a. a. O.

für diese Untersuchung dieselben Gesichtspunkte aufstellen, die wir bereits früher für Ammoniak und dessen Derivate erwähnt haben.

Dem wässrigen Destillate, welches man in angegebener Weise bereitet, wird das Anilin, wo es in grösserer Menge vorhanden war, in Form öliger Tropfen, die auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen, beigemengt sein. Kleine Mengen können vom Wasser gelöst werden. Eine Behandlung mit Aether, wie sie auch für das Nitrobenzin empfohlen, liefert sowohl das gelöste, wie das ungelöst gebliebene Anilin des Destillates.

Bei der Prüfung eines Objectes auf die flüchtigen Alkaloide, Nicotin und Conin ist ebenfalls die Möglichkeit im Auge zu behalten, dass durch die für sie vorgeschriebene Abscheidungsmethode auch Anilin gewonnen werden kann (vergl. §. 385).

§. **249.** Das Anilin hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Aetherlösung als farblose, häufiger als gelblich oder bräunlich gefärbte ölige Masse von unangenehmem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist es schwer löslich, mit Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet bei ungefähr 200° C. — Reines Anilin verändert weder rothes noch blaues Lackmuspapier. Mit wässrigen organischen und unorganischen Säuren vereinigt es sich zu gut ausgebildeten Salzen, die meistens farblos sind. Aus den Lösungen des Zinkoxydes, Eisenoxyduls und Eisenoxydes, der Thonerde präcipitirt es die Oxydhydrate dieser Basen. An der Luft färbt es sich bald gelb, roth und braun, indem es endlich in einen harzartigen Körper übergeht. Bei Gegenwart einer Säure färbt es Fichtenholz gelb.

Die wässrige[1]) Lösung des Anilins und seiner Salze wird durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung (oder eines anderen löslichen unterchlorigsaurem Salzes — unterchlorigsaurem Natron etc., auch mit einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali) blau oder violettblau. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Farbe geht allmählig in schmutzigroth über. Säuren verändern in rosaroth.

Anilin, in etwas Schwefelsäure gelöst, auf ein Platinblech gebracht, dieses zum positiven Pol einer Grove'schen Batterie gemacht, während ein Platindrath als negativer Pol in die Flüssigkeit taucht, nimmt eine bronceartige, blaue, oder, bei sehr wenig Anilin, eine blassrothe Farbe an. Während die Methode mittelst Chlorkalk etwa $^1/_{100}$ Gran anzeigen soll, soll diese Reaction nach Letheby den Nachweis von $^1/_{2000}$ Gran gestatten.

Anilin, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (1 : 5) und mit einem Körnchen Mangansuperoxyd oder doppelt chromsaurem Kali oder rothem Blutlaugensalz versetzt, wird blau oder purpurn. Grenze der Empfindlichkeit nach Letheby etwa $^1/_{1000}$ Gran. Diese Reaction könnte mitunter Ungeübte veranlassen, an die Gegenwart von Strychnin (§. 296) zu denken, doch ist Anilin schon durch seinen Geruch und dadurch, dass es für gewöhnlich ölig ist, vom Strychnin verschieden. Ferner tritt beim Anilin die Reaction nur mit verdünnter, nicht mit concentrirter Schwefelsäure ein.

In alkoholischer Lösung des Anilins bewirkt Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen (oder doch bald krystallinisch werdenden) Niederschlag.

[1]) Nicht die ätherische. Alkoholische wird nur blassroth.

Goldchlorid und Platinchlorid geben resp. rothbraunen oder pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, von denen letzterer in Weingeist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether schwer löslich ist. Palladiumchlorid fällt ebenfalls pomeranzengelb.

Pikrinsäure fällt citronengelben Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten wieder auskrystallisirt.

§. 250. Ist Anilin bei einer Vergiftung nachgewiesen, so bleibt die allerdings wohl meistens schwer zu lösende Frage, ob es in freiem Zustande, ob in Form eines Salzes in das Object gelangte. Diese Frage ist schon insofern wichtig, als die meisten Salze desselben entschieden weit weniger giftig sind, als das freie Anilin. Auch die oben angedeuteten Beziehungen des Anilins zum Nitrobenzin wären, wie schon gesagt, nicht ganz aus dem Auge zu verlieren.

§. 251. Als Corpus delicti kann eine Probe des nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterbliebenen Anilins eingeliefert werden.

§. 252. **Anilinfarben** oder Theerfarben nennen wir eine Anzahl rother, blauer und violetter [1]) Farben, die man neuerdings aus dem Anilin darstellen lernte, und die ihrer lebhaften Farben halber bald eine weite Verbreitung gefunden. Im Handel kommen diese Farben, je nach der bei iher Bereitung eingehaltenen Methode und der dadurch bedingten Nuance in ihrer Färbung, wiederum unter sehr verschiedenen Bezeichnungen vor. So sind die wichtigeren Namen für das Anilinroth: „Fuchsin, Rosein, Magenta-, Solferino-, Lyoner-Roth"; für Anilinviolett: „Violin, Purpurin, Violet de Parme"; für Anilinblau: „Cyanin [2]), Mülhäuser- und Lyonerblau".

§. 253. Was die Wirkung dieser Stoffe auf den thierischen Organismus angeht, so sind wir über dieselbe, d. h. die der wichtigeren, ungenügend und über diejenige der seltneren (gelben, braunen etc.) gar nicht unterrichtet. Es muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass der grösste Theil aller hier vorliegenden Farben mit Hülfe giftiger Metallverbindungen [3]) (des Arsens, Quecksilbers, Zinns etc.) bereitet wird und dass die Mehrzahl der im Handel vorkommenden Sorten nicht geringen Rückhalt desjenigen Metalles zeigt, welches bei seiner Darstellung angewendet worden. Einzelne rothe Farben können geradezu als arsensaures Salz des Rosanilins bezeichnet werden. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, einzelne Anilinfarben herzustellen, die kein giftiges Metall

---

[1]) Weniger allgemeine Verbreitung haben bisher das Anilingelb (Chrysanilin), Anilinorange, Anilingrün (Dalleochin), Anilinbraun (Havanabraun) und Anilinschwarz gefunden.

[2]) Nicht zu verwechseln mit einer aus Chinolin dargestellten, ebenso benannten blauen Farbe, deren Einführung in die Praxis aus dem Grunde misslang, weil diese Substanz ausserordentlich unbeständig ist.

[3]) Diese sind denn auch vorzugsweise die Ursache, wenn die Abfälle von Theerfarben-Fabriken sich mehrfach so äusserst gesundheitsnachtheilig erwiesen haben.

enthalten, die sogenannten „giftfreien Anilinfarben". Da diese letzteren theurer, als die gewöhnlichen Sorten sind, darf es nicht Wunder nehmen, wenn nicht überall, wo man Anilinfarben zum Färben von Liqueuren, Confituren etc. benutzt, solche unschädliche Sorten gewählt werden. Es würde also zunächst, wo man bei einer gerichtlichen Untersuchung die Anwesenheit von Anilinfarben annehmen kann, zu prüfen sein, ob von den bei der Darstellung benutzten Metallen anwesend sind. Abgesehen von der Möglichkeit einer Vergiftung durch diese, hat man nun aber auch hie und da behauptet, dass die Anilinfarben als solche schädliche Wirkungen ausüben. Wenn nun auch Sonnenkalb für eine Anzahl dieser Farben nachgewiesen, dass sie unschädlich sind, so liegen doch andererseits Erfahrungen Bergmann's u. A. vor, bei denen nicht alle im Handel zugänglichen (metallfreien) Theerfarben als gefahrlos für die Gesundheit erkannt wurden. Ob, wie es wahrscheinlich, eine gesundheitsgefährliche Aeusserung derselben durch fremde Verunreinigungen des Farbstoffes (hie und da könnte auch vielleicht unzersetztes Anilin vorhanden sein) bedingt sei, oder ob die Wirkung dem Farbstoff selbst inne wohne, ist hier ganz gleichgültig, so lange wie wir es nicht vollständig in unserer Hand haben, alle diese Farbstoffe in unschädlicher Form darzustellen und so lange wir nicht sicher sind, dass nur unschädliche Sorten im Handel existiren, hat der Gerichtsarzt und Chemiker Veranlassung, bei vorkommenden Vergiftungen auf sie Rücksicht zu nehmen.

§. 254. Glücklicherweise sind die Eigenschaften dieser Stoffe so charakteristisch, dass sie wohl kaum einmal übersehen werden können. Ihre intensiven Färbungen, die sie dem Inhalte des Magens und Darms, den Faeces, dem Harne und Schweisse mittheilen, werden schon in der Mehrzahl der Fälle keinen Zweifel aufkommen lassen. Grössere Schwierigkeiten wird es haben, den Farbstoff aus diesen Gemengen wieder rein abzuscheiden, so dass man ihn als Corpus delicti vorlegen kann. Denn wenn auch alle hier vorliegenden Farben in Alkohol löslich sind, so würden bei einer Extraction des Objectes mit dieser Flüssigkeit auch viele fremde Stoffe aufgenommen werden, von denen nach Verdunstung des Weingeistes aus dem Rückstande nur ein Theil mittelst Wasser fortgeführt werden kann[1]), und es würde ferner ein Theil der Substanz an den gleichzeitig im Objecte vorhandenen organischen Stoffen so fest haften, dass selbst kochender Alkohol sie nicht davon trennen kann. Die grösste Schwierigkeit wird es machen, nachzuweisen, dass der vorliegende Farbstoff wirklich ein giftiger genannt werden muss. Physiologische Versuche an Thieren werden hier meistens nur dann möglich sein, wenn von der Substanz, die angeblich zur Vergiftung gedient hat, ein Rest geblieben, den man zu diesen Versuchen verwenden darf. Allerdings würde auch hier eventuell die Frage bleiben, ob das vermeintliche Gift bei Menschen ebenso wirke,

[1]) Mit Ausnahme des sog. Perkin'schen Violetts sind die Anilinfarben in Wasser unlöslich.

als bei dem Versuchsthiere. Die Identität der abgeschiedenen Probe mit einer der im Handel zugänglichen Anilinfarben kann oft durch die spectroskopische Vergleichung annähernd gleich concentrirter Lösungen nachgewiesen werden [1]).

Anhang.

Nitroglycerin.

§. 255. Nachdem das Nitroglycerin [2]) in der Technik Verwendung als Sprengmittel gefunden (Nobells Sprengöl), dürfte auch dieser Stoff hier einige Beachtung verdienen. Es ist derselbe bekanntlich ein durch Salpetersäure entstehendes Derivat des Glycerins, dessen empirische Formel wenigstens der Annahme nicht entgegensteht, dass es ein Glycerin darstelle, in welchem drei Wasserstoff-Atome durch Untersalpetersäure ersetzt seien.

§. 256. Die giftigen Eigenschaften wurden von Pelikan, Demme, Onsum, Albers u. A. behauptet, von Eulenberg insofern bestritten, als er angiebt, dass reines Nitroglycerin unschädlich sei, dass aber das im Handel vorkommende Präparat wohl stets verunreinigt sei mit bisher nicht isolirten giftigen Bestandtheilen. Die neueste Arbeit Werbers [3]) bestätigt wieder die giftigen Wirkungen des Nitroglycerins selbst, lässt aber eine Abnahme derselben nach längerem Aufbewahren vermuthen. Die erste Vergiftung, welche mit Sprengöl bei Menschen versucht worden, beschreibt Th. Husemann [4]).

§. 257. Zwecks Aufsuchung des Nitroglycerins in Gemischen kann man von der Löslichkeit desselben in starkem Alkohol Gebrauch machen. Wenn das zu untersuchende Object mit so viel absolutem Alkohol digerirt wird, dass ein alkoholisches Gemisch von mindestens 95 % Tr. entsteht, geht das Nitroglycerin in dieses über. Gegenwart von freien Basen und reducirenden Stoffen (Schwefelwasserstoff) ist dabei schädlich, da diese in Glycerin verwandeln. Man kann, mit Schwefelsäure schwach sauer machen, die alkoholische Lösung nach etwa 24 Stunden Digestion bei 40—50 ° abfiltriren, den Weingeist im Wasserbade abdestilliren, so dass etwa $^1/_6$ der Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Durch Schütteln mit Aether wird man das Nitroglycerin aus dem Destillationsrückstande in ätherische Lösung überführen. Letztere bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet, wird Nitroglycerin in öligen, farblosen oder gelblichen Massen zurücklassen. Hie und da könnte man das Untersuchungsobject auch direct mit Aether behandeln.

[1]) Vergl. Geisler „Die Anilinfarbstoffe". Dorpat, Karow. 1865.
[2]) Zu medicinischen Zwecken unter dem Namen „Glonoin" angewendet.
[3]) Deutsche Klinik, Jahrg. 1866, No. 49.
[4]) ibid. 1867, No. 18.

§. 258. Ein Tropfen dieses Rückstandes auf einer Eisenplatte mit dem Hammer geschlagen, oder im Platinlöffel erhitzt, explodirt heftig. Nitroglycerin muss in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich, in Alkohol von mindestens 95 % Tr. Aether, Amylalkohol löslich sein, süsslich gewürzhaft schmecken. Schwefelwasserstoffwasser muss es bei längerer Einwirkung in der Wärme in Glycerin umwandeln, welches bei vorsichtigem Verdunsten der wässrigen Flüssigkeit als syrupartige süss schmeckende Flüssigkeit hinterbleibt, die in Alkohol löslich ist und für sich beim Erwärmen mit trocknem, saurem schwefelsaurem Kali den bekannten Akroleingeruch entwickelt. Kochen mit Kalilauge zerlegt, indem salpetersaures Kali entsteht.

§. 259. Vorläufig würde man nur Grund haben, bei Vergiftungen im Inhalte des Magens und Darms, eventuell im Erbrochenen, auf Nitroglycerin zu suchen. Man wird es hie und da schon als ölige Tropfen in diesem Inhalte erkennen und dieselben sogar hie und da mechanisch abscheiden können. Jedenfalls wird es ziemlich langsam resorbirt werden. Im Uebrigen kennen wir die Veränderungen nicht, die das Nitroglycerin im Körper erfährt.

IV. Anaesthetica, Alkohole, ätherische Oele, Harze etc.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 260. Die erstgenannten Stoffe würden, wo sie zu einer Vergiftung gedient, schon bei der Section oder doch bei der Vorprüfung (siehe diese) sich durch den ihnen zukommenden Geruch verrathen. Sollte dieser nicht wahrgenommen werden, so dürfte es meistens kaum nothwendig sein, auf sie weiter zu untersuchen, es sei denn, dass an der Todesart kein Zweifel besteht und dass durchaus gewünscht wird, eine Spur des Giftes in Theilen des Körpers, etwa im Blute, darzuthun. Es hat dies umsomehr Werth, als nach Versuchen verschiedener Forscher es als erwiesen betrachtet werden kann, dass wenigstens Chloroform, Aether und Alkohol als solche in die Blutbahn gelangen und durch den Körper vertheilt werden. Es scheint wenigstens für den Alkohol auch erwiesen zu sein, dass Hirn, Leber, aber auch andere Organe des Körpers von ihm dem Blute zu entziehen vermögen, so dass sich derselbe in diesen Organen bis zu einer gewissen Grenze anhäuft [1]). Ebenso lässt es sich für den Alkohol wohl nicht läugnen, dass er theilweise als solcher wieder den lebenden Körper verlässt. Lungen und Haut (Nieren) scheinen hier besonders die Abscheidung zu vermitteln. Jedenfalls wird aber die grössere Menge des in den

[1]) Vergl. Schulinus „Untersuchung über die Vertheilung des Weingeistes im Thierkörper". Dissert. Dorpat 1865; auch eine Mittheilung desselben im Arch. f. Heilk., 1866, p. 97; ferner Sulzynski „Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers". Dissert. Dorpat 1865.

Körper geführten Weingeistes in diesem zersetzt und auch vom Aether und Chloroform dürfen wir wohl etwas Aehnliches behaupten. Es leuchtet ein, dass es für den Ausfall einer chemischen Untersuchung auf diese Stoffe nicht gleichgültig sein kann, ob der Tod bald nach geschehener Einführung des Giftes erfolgte, oder ob derselbe erst nach längerer Zeit, etwa einigen Tagen, eintritt. In letzterem Falle kann bereits das ganze in den Körper gelangte Quantum dieser Stoffe wieder zersetzt oder eliminirt sein. Meistens dürfte auch nur dann Aussicht sein, eine dieser drei Substanzen nachzuweisen, wenn die Untersuchung unmittelbar nach dem Tode geschehen kann. In Leichen, die bereits in Fäulniss übergegangen, ist Prüfung auf sie völlig nutzlos. Liegt einmal die Vermuthung einer Vergiftung mit ihnen[1]) vor, so muss auf das Sorgfältigste darauf Bedacht genommen werden, dass das zu untersuchende Object sogleich gut verschlossen und dass die Untersuchung selbst schleunigst vorgenommen werde. Für die Untersuchung kann in diesen Fällen neben dem Inhalt und den Wandungen des Magens und oberen Darmes auch das Blut und die blutreichen Organe, namentlich auch das Hirn verwendet werden. Für die ätherischen Oele und sonstig hier abgehandelten Stoffe lässt sich wenig Allgemeines sagen, das wenige soll weiter unten besprochen werden. Die Harze wollen wir namentlich nur insofern ins Auge fassen, als sie Bestandtheile eines alkoholischen Getränkes ausmachen können.

Chloroform (Elaylchlorür, Aran'scher Aether).

§. **261.** Die Prüfung auf Chloroform, Aether, Alkohol beginnt mit einem Destillationsversuche, bei dem man sich bemüht, möglichst viel der vermutheten Substanz ins Destillat zu bringen. Da Albuminate, namentlich einzelne Bestandtheile des Blutes, mit grosser Energie sowohl Alkohol als auch Chloroform zurückzuhalten vermögen, so muss die Destillation lange andauern und empfiehlt es sich ausserdem, bei derselben einen Luftstrom durch die destillirende Flüssigkeit zu leiten.

Ist es gelungen, ein Destillat zu gewinnen, in dem man den einen oder andern der hier vorliegenden Körper vermuthen darf, so wären zur Bestätigung folgende Reactionen in Anwendung zu ziehen.

Zunächst wäre für alle drei Stoffe der Geruch zu beachten, der bei jedem derselben so charakteristisch ist, dass er kaum zu verkennen sein dürfte. Sodann wäre für alle drei die neutrale Reaction bemerkenswerth, die allerdings im Destillate durch fremde Körper maskirt werden kann.

§. **262.** **Chloroform** ist farblos, durch seine bedeutende Schwerlöslichkeit in Wasser, seine Löslichkeit in Alkohol und Aether ausgezeichnet. Sein Geruch ist eigenthümlich, sein Geschmack süsslich. Sein Siedepunkt liegt bei 62° C. Sp. Gew. = 1,5. Entzündet verbrennt es schwierig mit grün gesäumter Flamme.

---

[1]) Es kann hier in Bezug auf Alkohol nur von dem Fall die Rede sein, dass einmal in Folge unmässigen Genusses von Spirituosen ein plötzlicher Tod erfolgte, oder dass ein Weingeist von solcher Stärke genossen, dass derselbe in Folge seiner Wirkung auf die Albuminate etc. den Tod herbeiführte.

Sein Dampf, mit Wasserdampf und Luft über glühenden Aetzkalk geleitet, wird völlig zersetzt, indem alles vorhandene Chlor an den Kalk tritt und durch die Reaction mit Silbersalzen, nachdem der Kalk in reiner Salpetersäure gelöst worden, constatirt werden kann. Schmiedeberg [1]) hat für die Untersuchung von Blut und die quantitative Bestimmung des in demselben befindlichen Chloroforms folgenden Apparat empfohlen:

„Eine an beiden Enden offene, etwa 24—26 Cm. lange Röhre von schwer schmelzbarem Glas, welche 10—12 Mm. Durchmesser im Lichten hat, wird 5—6 Cm. von einem Ende mit einem Pfropf von Asbest versehen und der mittlere Theil bis auf 5—6 Cm. vom anderen Ende mit linsen- bis halb erbsengrossen Stücken Aetzkalk [2]) gefüllt. Dieses letztere Ende wird mittelst eines Korkes geschlossen, in dessen Durchbohrung eine 16—18 Cm. lange, 4 Mm. dicke silberne Röhre in der Weise eingefügt ist, dass der innerhalb der Glasröhre liegende Theil mit seinem Ende die Kalkstücke erreicht, so dass die Mündung von diesen locker umgeben wird. An jenes Ende, welches den Asbestpfropf enthält, wird mittelst eines durchbohrten Korkes eine kurze Glasröhre gefügt. Das derartig hergerichtete Verbrennungsrohr wird mit der Silberröhre nach vorne in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt und der Theil, welcher den Kalk enthält, von zwei Schirmen eingeschlossen, um später ins Glühen gesetzt zu werden. Zur Aufnahme der auf Chloroform zu untersuchenden Substanzen dient ein Ballon, dessen Grösse sich nach der Menge der aufzunehmenden Flüssigkeit richtet, der aber, wenn diese Blut ist, das vier- bis fünffache Volum des letzteren zu fassen im Stande sein muss, weil sonst der durch den Luftstrom erzeugte Schaum trotz einer an diesen Ballon sich anschliessenden Vorlage in das Verbrennungsrohr gelangen würde. Diese Vorlage, die von einem Ballon von 150—200 CCm. Inhalt gebildet wird, steht mit der Silberröhre in Verbindung und wird bei der Destillation in allen Fällen auf einer Temperatur von 65—70 ° C. erhalten, was den Zweck hat, hier einen Theil der Wasserdämpfe zu verdichten, wenn bei Siedehitze destillirt wird, ohne dass eine Verdichtung von Chloroformdämpfen eintreten kann. Von den rechtwinklig gebogenen Glasröhren, welche die Verbindung der einzelnen Theile vermitteln, geht das Zuleitungsrohr des Destillationsballons bis auf den Boden desselben herab, so dass der Luftstrom, welcher zweckmässig mittelst eines mit dieser Röhre in Verbindung stehenden Gasometers hervorgebracht wird, die im Ballon befindliche Flüssigkeit durchstreichen, sodann durch eine Röhrenverbindung, die in der Vorlage etwas unterhalb der Mitte derselben mündet, in diese und von hier in die Verbrennungsröhre gelangen muss, wo die mit demselben fortgeführten Chloroformdämpfe zersetzt werden."

[1]) „Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute". Inaugural-Dissert. Dorpat 1866, p. 19. vergl. auch Arch. f. Heilk. B. 8 p. 273.

[2]) Der zu diesem Zweck nöthige Kalk muss durch Glühen von reinem, chlorfreiem, kohlensaurem Kalk (am besten aus reinem, salpetersaurem Kalk gefällt) bereitet werden. Selbst Marmor ist nicht rein genug.

Die Menge des, wie oben beschrieben, gewonnenen Chlorsilbers würde ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Chloroforms gewähren. 143,5 Theile Chlorsilber entsprechen 355,5 Theilen Chloroform.

Die eben genannte Methode gestattet die Ermittelung des Chloroforms weit sicherer als die früher von Lallemand, Perrin und Duroy veröffentlichte [1]).

§. **263.** Sollte einmal das Elaylchlorür (Aethylenchlorid, Liquor hollandicus) oder der sogenannte Aran'sche Aether (Aether anaestheticus Aran), die beide ebenfalls als Anaesthetica hie und da benutzt werden, vorkommen, so würde die Abscheidung dieser derjenigen des Chloroforms analog sein. Wenn diese Stoffe auch in ihrem Aeusseren dem Chloroform einigermassen ähnlich sind, so unterscheiden sie sich von demselben doch durch den höheren Siedepunkt. Elaylchlorür siedet bei 85°, Aether anaestheticus gegen 110° C. Sie werden ferner beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, was beim Chloroform nicht der Fall ist (Elaylchlorür giebt hiebei Entwickelung von Aethylengas). Als Zersetzungsproduct tritt Chlorkalium auf, dessen Gegenwart in der alkoholischen Flüssigkeit mit Silbersalpeter dargethan werden kann.

Sollte man von den drei Anaestheticis einmal einige Tropfen gewinnen können, so möge man einen Theil derselben als Corpus delicti vorlegen.

Alkohol, Aether (Essigäther, Schwefelkohlenstoff).

§. **264.** Empfindliche Reactionen auf Alkohol und Aether fehlen noch. Wenn man auf das Verhalten dieser Flüssigkeiten gegen ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure hingewiesen, welches sie beim Erwärmen, selbst dort, wo sie nur in geringer Menge mit viel Wasser zusammen vorliegen, intensiv grün färben, so kann ein solches Verhalten zwar nicht geläugnet werden, aber zu derselben Reaction sind auch eine grosse Menge anderer flüchtiger organischer Stoffe geeignet. Es kann deshalb dieser Prüfungsmethode nur dann Werth beigelegt werden, wenn es gelingt, auch vor Anstellung des Versuches durch den Geruch nach Alkohol oder Aether, und ebenso später durch den Geruch nach Aldehyd oder Essigsäure, den durch die Oxydation aus beiden entstehenden Zersetzungsproducten, untrügliche Anzeichen dafür zu erlangen, dass eins der fraglichen Stoffe vorhanden sei. Dasselbe gilt von der Brennbarkeit beider, die beim Alkohol mit wenig leuchtender, blauer, nicht russender Flamme, beim Aether mit mehr leuchtender, etwas russender Flamme erfolgt.

Taylor [2]) hat auf erstbezeichnete Reaction eine Nachweisungsmethode für Alkohol begründet. In einem Glasrohre befindliche (vorher ausgeglühte)

---

[1]) Vergl. Du rôle de l'alcool et des anesthétiques dans l'organisme recherches expérimentales. Paris. Chamerot. 1860.

[2]) Cfr. „On Poisons". Vol. II. p. 642.

Asbestfasern werden mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und einer Solution von saurem chromsaurem Kali befeuchtet und man lässt die Dämpfe der abdestillirten alkoholischen Flüssigkeit durch das Rohr wandern. Es müsste die grüne Farbe des Chromoxydsalzes und der Aldehydgeruch bemerkt werden. Wäre etwa in einem Untersuchungsobjecte Schwefelwasserstoff und hätte dieser eine ähnliche Reduction der Chromsäure verschuldet, so würde man ihn dadurch nachweisen können, dass man eine Probe des (nicht mit der Chrommischung in Berührung gekommenen) Destillates mit wenig Kali versetzt und das Gemisch zu einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium fügt. Es müsste dann die schon früher besprochene Reaction der löslichen Sulfurete gegen dieses Reagens hervortreten.

Etwas des alkoholhaltigen Destillates kann man auffangen und unter eine Glasglocke bringen, unter der sich reiner Platinmohr befindet; auch hier würde der Geruch nach Aldehyd, beziehungsweise Essigsäure, allmählig hervortreten. Diese Reaction kann auch benutzt werden, wo man entscheiden will, ob ein zur Prüfung vorgelegtes ätherisches Oel Alkohol enthalte. Um sehr geringe Mengen von Alkohol, namentlich im Blute oder Organe des menschlichen Körpers aufzusuchen, empfiehlt Buchheim [1]) folgendes Verfahren. Der verkleinerte Körpertheil wird in eine tubulirte Retorte gebracht, die höchstens zur Hälfte davon gefüllt wird; ist seine Reaction sauer, so muss durch Zusatz der nöthigen Menge verdünnter Kalilösung eine völlig neutrale Reaction herbeigeführt werden. Die Retorte wird in ein Wasserbad oder Chlorcalciumbad so eingelegt, dass ihr Hals nur wenig geneigt ist. Der Hals wird so weit abgesprengt, dass man bequem ein Schiffchen aus Platin oder Porzellan (wie diese in der organischen Elementaranalyse gebraucht werden) einschieben kann. In das Schiffchen wird etwas Platinmohr gebracht, an jedes Ende desselben wird ein mit Wasser befeuchtetes Stück blaues Lackmuspapier gelegt, so dass ihr Ende den Platinmohr berührt, das ganze Schiffchen bis zu der Stelle vorgeschoben, wo der Hals der Retorte in den Bauch übergeht. Sodann erwärmt man das Wasser- oder Chlorcalciumbad durch eine untergesetzte Lampe. Sobald sich die ersten Tropfen im Hals der Retorte zeigen, müsste, falls Weingeist vorhanden wäre, dieser dorthin gelangt sein und hier durch Platinmohr zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt werden. Es müsste dann das Lackmuspapier hinter dem Schiffchen geröthet werden, während das vor demselben befindliche Stück ungeröthet bliebe.

Ist es möglich, bei dieser Gelegenheit wenn auch nur einen Tropfen essigsäurehaltiger Flüssigkeit zu erlangen, etwa dadurch, dass man später den Platinmohr mit Wasser auswäscht, so möge man folgenden Versuch nicht unterlassen. Man neutralisirt die Lösung mit Kali und trocknet nach Zusatz von einigen Körnchen arseniger Säure vorsichtig aus. Der

[1]) Ch. Ctrbl. 1854 p. 428. Vergl. auch „De demonstratione spiritus vini in corpus ingesti". Dissert. Inaug. Autore E. Strauch. Dorpat 1852.

trockne Rückstand wird im Glasröhrchen (vergl. Arsen §. 44) erwärmt, um womöglich den Geruch nach Kakodyl zu bekommen, der selbst bei sehr geringen Mengen von Essigsäure nicht ausbleiben wird.

Die Probe mit der Chromsäuremischung, sowie die mit Platinmohr würden auch bei Abwesenheit von Alkohol eintreten, falls etwa Aether vorhanden wäre, und haben deshalb nur bedingungsweise Werth.

§. 265. Sollten Alkohol und Aether einmal in grösserer Menge zu erwarten sein, dann würde sich der Versuch empfehlen, durch Rectification der zuerst gewonnenen wasserreichen Destillate mit Chlorcalcium erstere in concentrirtere Form zu bringen, um sie in dieser dem Richter vorzulegen.

§. 266. Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, von bekanntem Geruch und Geschmack, die bei stärkster Abkühlung nur dickflüssig, nicht fest wird. Mit Wasser ist er in allen Verhältnissen mischbar, wobei Contraction eintritt. Wie das Wasser hat er bedeutendes Lösungsvermögen für viele Stoffe. Sp. Gew. des wasserfreien Alkohols bei 20° = 0,791. Siedepunkt desselben = 78,41 (bei 760 Mill.). Sp. Gew. des Dampfes = 1,613. Ueber die Verbrennung, die Oxydation durch Chromsäure, durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr ist schon früher die Rede gewesen.

Wird Alkohol auf trockne Chromsäure getröpfelt, so entzündet er sich, indem diese zu Chromoxyd reducirt wird.

Die verdünnte wässrige Lösung des Weingeistes giebt mit unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk) Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt, je nachdem sie in geringerer (9 Säure auf circa 5 Alkohol) oder grösserer (4 auf 1) Menge vorhanden ist, entweder in Aether oder in ölbildendes Gas. Osmiumhypersäure wird durch Weingeist reducirt. Kalium und Natrium lösen sich in Alkohol unter Entwickelung von Wasserstoff, indem eine anfänglich farblos krystallinische Masse (Alkoholat des betreffenden Metalles) entsteht, die bald bräunlich wird. Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol gelöst, wandeln in krystallinisches xanthinsaures Kali um.

Der Aether ist ebenfalls wasserhell, dünnflüssig. Geruch und Geschmack bekannt. Absoluter Aether ist ebenfalls noch nicht fest dargestellt, wasserhaltiger Aether krystallisirt bei circa — 31° C. Sp. Gew. = 0,7155 (bei 20°). Siedepunkt (bei 760 Mill.) = 35,66° C. Sp. Gew. des Dampfes = 2,58. Aether ist in 9 Theilen Wasser löslich und löst selbst $^1/_{36}$ desselben. Mit Alkohol mischt er sich in allen Verhältnissen.

§. 267. Der flüchtige Charakter beider, die Schwierigkeit, die es hat, kleine Mengen derselben völlig rein zu gewinnen, bringen es mit sich, dass eine quantitative Bestimmung unthunlich wird. Höchstens könnte man aus dem spec. Gewicht der wasserhaltigen Destillate sich Rückschlüsse auf die Menge des in ihnen vorhandenen Alkohols erlauben.

§. 268. Die Beurtheilung der Frage, ob der Weingeist, den man aus einer Leiche abgeschieden, in so concentrirter Form in den Körper gelangte, dass durch diese der Tod bedingt war, wird vorzugsweise dadurch zu lösen sein, dass man die Beschaffenheit der Schleimhäute im Oesophagus und Magen berücksichtigt; ob hier Anzeichen vorhanden, die

eine unter Einfluss des starken Alkohols geschehene Coagulation (Schrumpfung des Epithels) beweisen können.

Ist Alkohol irgendwo nachgewiesen, so fragt es sich, ob derselbe nicht im Untersuchungsobjecte aus früher vorhanden gewesenen Stoffen nachträglich habe entstehen können (Zucker etc.). Die Möglichkeit einer solchen Entstehung kann für Speisereste, Erbrochenes u. dergl. nicht geläugnet werden. Der Beweis, dass dies geschehen, kann sehr schwierig werden. Wenn man sich auch, im Falle wirklich alkoholische Gährung eingetreten wäre, auf die mit dem Alkohol entstehende Kohlensäure, auf die im Untersuchungsobjecte nicht fehlenden Hefezellen hingewiesen sieht, so muss doch zugestanden werden, dass Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von mitunter dem Hefepilz sehr ähnlichen Wesen auch bei anderen Gährungsprocessen auftreten.

Ob bei der Fäulniss, die nach dem Tode in einzelnen Organen des thierischen Körpers eintritt, normal oder abnorm Alkohol entstehe, scheint noch nicht endgültig festgestellt zu sein.

§. 269. Auch andere flüchtige Stoffe könnten durch Destillation, wie sie zum Nachweisen des Alkohols und Aethers angewendet wird, isolirt werden, z. B. das früher schon beiläufig genannte Benzin und der ebenfalls besprochene Petroleumäther, ebenso Essigäther (Aether aceticus, Naphta aceti), ferner Schwefelkohlenstoff (Carboneum sulfuratum, Alkohol sulfuris), Methylalkohol, Spiritus nitrico- und muriatico-aethereus.

Der Essigäther zeichnet sich durch erfrischenden Obstgeruch aus. Er ist farblos, dünnflüssig, reagirt neutral. Sp. Gew. = 0,90. Siedepunkt = 74° C. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser in verschlossenen Gefässen wird er zu Alkohol und essigsaurem Baryt zerlegt. Letzteres Salz muss, ausgetrocknet, mit wenig arseniger Säure erhitzt, den bekannten Kakodylgeruch entwickeln. Essigäther ist in etwa 10 Vol. Wasser löslich, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem (Rettig-) Geruch und süsslichem Geschmack. Am Lichte zersetzt er sich langsam, indem Schwefel frei wird, der sich im unzersetzten Antheile auflöst. In Wasser ist er schwer löslich, mit Alkohol mischbar. Er löst viele Stoffe. Sp. Gew. = 1,293 (bei 0°). Siedepunkt = 47° C. Alkoholische Bleizuckerlösung färbt er schwarz, in ätherischer Lösung von Triäthylphosphin veranlasst er Abscheidung eines rothen, krystallinischen Niederschlages. Letztere Reaction verdient Beachtung, wenn Schwefelkohlenstoff in Luftgemengen, Luft in Kautschukfabriken nachgewiesen werden soll. Wasser zersetzt bei 140°—160° zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Entzündet verbrennt Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure.

§. 270. Ist eine Vergiftung mit Weingeist nachgewiesen worden, dann kann die Frage aufgeworfen werden, ob die genossene alkoholische Flüssigkeit nicht fremde Stoffe enthalten habe, denen ein Theil der tödlichen Wirkung, oder denen dieselbe vorzugsweise zugeschrieben werden müsse.

Derartige fremde Stoffe könnten theilweise von einer mangelhaften Reinigung der alkoholischen Flüssigkeit hergeleitet werden (Fusel), theilweise könnten sie in betrüglicher Absicht beigemischt sein (Methyl-

alkohol), theilweise endlich Zusätze darstellen, die man einem alkoholhaltigen Getränke gemacht, in der Absicht, ihm ein bestimmtes Aussehen, bestimmten Geschmack oder gewisse Wirkungen zu ertheilen. In die Klasse dieser Zusätze sind die Farben zu stellen, die man zum Färben von Liqueuren verwendet, die ätherischen Oele und verwandte Stoffe, mit denen man sie versetzt, endlich würden wir hierher auch gewisse bittere medicamentöse Stoffe, wie z. B. Aloë, Lerchenschwamm, Myrrha u. dergl. rechnen müssen, auf deren Vorhandensein in gewissen bitteren Schnäpsen sich neuerdings die Aufmerksamkeit der Behörden gerichtet hat.

§. **271.** Fuselartige Verunreinigungen, die einem Weingeist von dem Rohmaterial, aus dem er dargestellt worden, anhaften, lassen sich selbst dort, wo grössere Mengen der alkoholischen Flüssigkeit zur Untersuchung vorliegen, schwer chemisch constatiren. Wenn auch oft der Geruch solcher Proben über die Anwesenheit der fremden Substanz ausser Zweifel lässt, so ist letztere doch meist in zu geringer Menge vorhanden, um isolirt werden zu können.

Am leichtesten dürfte noch der Nachweis des Kartoffelfuselöles (Amylalkohols) gelingen, da dieses in Folge seines hohen Siedepunktes (132°) ziemlich leicht vom Weingeist getrennt werden kann. Er ist ausser durch seinen Geruch durch die Fähigkeit charakterisirt, beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Baldriansäure überzugehen. Letztere mit Natron gesättigt, das trockne Salz mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, liefert den bekannten Geruch nach Himbeeräther.

Bei einer Probe Weingeist, die nach dem Tode aus einer Leiche gewonnen, wird der chemische Nachweis eines Fuselgehaltes aus bereits früher angegebenem Grunde wohl stets unmöglich sein. Bei einigen dieser Stoffe kennen wir überhaupt die chemische Natur zu wenig, um über sie urtheilen zu können. Nur für einzelne Handelssorten von weingeistigen Flüssigkeiten hat man Reactionen aufgefunden, aus denen man mit einiger Sicherheit schliessen kann, ob sie wirklich vorliegen. So färbt sich ein aus Kartoffeln oder Runkelrüben bereiteter Weingeist, wenn der Fusel nicht völlig entfernt worden, röthlich, wenn man auf 3 Vol. Weingeist 1 Vol. concentrirte Schwefelsäure mengt. Spiritus aus Wein und Korn und reiner Alkohol sollen unter diesen Umständen farblos bleiben, oder, wenn sie längere Zeit in Fässern gelagert haben, bräunlich gefärbt werden. So sollen ferner ächter Rum und Cognac ihr Aroma nicht einbüssen, wenn man auf 10 Vol. derselben 3 Vol. concentrirte Schwefelsäure mengt, während gefälschter Rum (Faconrum) etc. sein Aroma unter solchen Bedingungen einbüsst.

Methylalkohol.

§. **272.** Um Weingeist auf einen Zusatz von Methylalkohol (Holzgeist) zu prüfen, ist wohl das beste Verfahren folgendes. Man löst $1\frac{1}{4}$ Gramm saures chromsaures Kali in $1\frac{1}{4}$ Gramm Wasser, mischt

ferner 30 Tropfen des fraglichen Weingeistes mit 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und mengt beide Flüssigkeiten mit einander. Nach 10 Minuten wird mit Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt. Auch dieser wird abfiltrirt, das Filtrat auf $7\frac{1}{2}$ Gramm verdunstet, in einem Reagensglase mit etwas Essigsäure und salpetersaurem Silberoxyd bis fast zum Sieden erhitzt. Wäre Methylalkohol vorhanden gewesen, so hätte im ersten Theil der Arbeit Ameisensäure entstehen müssen, die ihrerseits das salpetersaure Silberoxyd reducirt. An den Wandungen des Glases müsste sich ein Anflug von metallischem Silber gebildet haben, der nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit und dem Ausspülen mit reinem Wasser deutlich hervortreten würde. Diese Probe wird sich mitunter auch dort anwenden lassen, wo man entscheiden soll, ob eine bei den früher beschriebenen Versuchen aus Körpertheilen abdestillirte Flüssigkeit Alkohol oder Holzgeist sei, wenigstens insofern als durch sie das Vorhandensein von Holzgeist, nicht aber des (Aethyl-) Alkohols neben ihm dargethan werden kann[1]). Eine andere Probe besteht darin, dass man zum fraglichen Destillate 2 — 3 Tropfen sehr verdünnter Quecksilberchloridlösung, besser auf 2 Gramm Flüssigkeit 8 — 9 Tropfen folgender Mischung (Quecksilberjodid 0,972 Gr. und Jodkalium 1,62 Gr. in einer Unze Wasser und einer Unze Kalilauge gelöst) setzt und dann Kalilauge im Ueberschuss. Der anfänglich entstehende Niederschlag soll sich, falls Holzgeist vorhanden, beim leichten Erwärmen lösen, sonst nicht. Die Lösung wird in 2 Theile getheilt, ein Theil zum Sieden erhitzt, liefert dickflockigen gelbweissen Niederschlag. Der zweite Theil giebt, mit Essigsäure versetzt, den Niederschlag schon in der Kälte[2]).

Die Unterscheidung des reinen Methylalkohols vom gewöhnlichen Weingeiste durch den Geruch hat ihre Schwierigkeiten. Da aber das Präparat für gewöhnlich im Handel etwas unrein vorliegt und zwar mit sehr unangenehm riechenden Beimengungen, die sich von der Bereitung durch trockene Destillation des Holzes herschreiben lassen, so ist dieser käufliche Holzgeist leicht zu erkennen.

Methylalkohol siedet übrigens bereits bei 60° — 66°, 5, sein spec. Gew. ist (bei 0°) = 0,8142. Er ist farblos; mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Er verbrennt mit leuchtender Flamme, giebt wie Aethylalkohol mit Baryt und Chlorcalcium krystallinische Verbindungen und löst Kalium und Natrium zu Alkoholaten.

Harzige Substanzen etc..

§. 273. Um eine alkoholische Flüssigkeit auf Aloe, Myrrha, Jalapenharz, Lärchenschwamm (Agaricum), Coloquinten u. dgl. zu prüfen, verdunstet man eine Portion derselben im Wasserbade. Der

[1]) Vergl. Zeitschr. für Chem. Jahrg. 2. pag. 190; ferner Zeitschr. für anal. Chem. Jahrg. 4. pag. 240.

[2]) Vergl. Zeitschr. für anal. Chem. ebendort und Jahrg. 3. pag. 504.

trockne Rückstand muss, nachdem er gepulvert worden, zunächst mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit und dann wieder getrocknet werden. Beim Behandeln mit Aether oder Chloroform muss er an diese Lösungsmittel den harzigen Bestandtheil des Lärchenschwammes, der Myrrha und des Scammoniums abgeben; diejenigen aus der Aloe, den Coloquinten und der Jalapa sind darin unlöslich.

Das Harz des Lärchenschwammes löst sich auch in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzin, wenig in wässriger Sodalösung, nicht in Petroleumäther. Kochende Lösung von Oxalsäure entzieht ihm nichts, das Filtrat wird durch Gerbsäure nicht verändert. Das Harz des Lärchenschwammes ist röthlich gefärbt, sehr bitter.

Das Myrrhenharz (d. h. der in Alkohol lösliche Bestandtheil der Myrrha) ist in Schwefelkohlenstoff nur zur Hälfte löslich, der Rückstand löst sich in Weingeist. Das in Schwefelkohlenstoff gelöste färbt sich, wieder verdunstet, mit 20 — 25 % Salpetersäure befeuchtet, violett. Myrrhenharz giebt an wässrige Sodalösung kaum etwas ab. Das Myrrhenharz zeigt namentlich beim schwachen Erwärmen den charakteristischen Geruch der Myrrha, es ist weit weniger bitter und schmeckt mehr aromatisch als das Harz aus dem Lärchenschwamm.

Scammoniumharz ist nicht bitter, an Schwefelkohlenstoff giebt es nur etwa 2 % ab, an Sodalösung nichts. Mit Salpetersäure gekocht, schmilzt es zu öligen Massen, die die Salpetersäure wenig färben.

Der in Aether und Chloroform unlösliche Theil des Rückstandes könnte den harzigen Bestandtheil der Aloe, Coloquinten und Jalape enthalten. Eine kalte wässrige Lösung von Soda würde vorzugsweise nur die der Aloe und den Coloquinten entstammenden Stoffe lösen; der nicht bitter schmeckende Bestandtheil der (ächten) Jalape, Convolvulin [1]), bleibt grösstentheils ungelöst. Derselbe ist in Aether und Benzin unlöslich, Chloroform löst höchstens 7 % davon; er wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Aloeharz ist bitter, leicht löslich in wässriger Sodalösung. An wässrige Solution von Oxalsäure giebt es einen Theil ab, letzterer liefert mit Gerbsäure reichliches Präcipitat. Wird Aloeharz mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gekocht, so entsteht gelbrothe Lösung. Wird diese vom Säureüberschuss durch Verdunsten befreit, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so entsteht beim Erwärmen mit etwas Kali und Cyankalium dunkelblutrothe Färbung, ebenso falls mit Kali und Schwefelammonium oder Kali und Traubenzucker erhitzt wird. — Das Aloeharz wird auch von einer wässrigen Traubenzuckerlösung aufgenommen, die den harzigen Stoff der Coloquinten ungelöst lassen würde.

Der in Alkokol lösliche Theil der Coloquinten (Colocynthin) ist scharf bitter. Zum grossen Theil ist er löslich in Soda und Oxalsäuresolution.

[1]) Jalapenstengel geben ein Harz (Jalapin), von dem Aether und die andern genannten Lösungsmittel einen Theil lösen und das ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure roth gelöst wird.

Die Lösung in letzterem Vehikel wird durch Gerbsäure gelbweiss präcipitirt. In Salpetersäure ist der aus den Coloquinten ausgezogene Stoff nur zum kleinsten Theile löslich, indem er dieselbe gelb färbt [1]). Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Colocynthin hochroth, mit Fröhde'schem Reagens (vergl. später §. 286. 16. e) schön kirschroth. Durch Benzin kann man das Colocynthin aus saurer und alkalischer wässriger Flüssigkeit ausschütteln, noch besser durch Chloroform oder Amylalkohol aus alkalischer wässriger Flüssigkeit.

Ebenso verhält es sich mit dem Elaterin, dem Glycoside des in der Medicin benutzten Springgurkenextractes (Elaterium). Elaterin unterscheidet sich vom Colocynthin durch die gelbe, allmählig ins rein rothe übergehende Farbe, welche ihm reine Schwefelsäure ertheilt und dadurch, dass es mit Fröhde'schem Reagens nur gelb, nicht violett gefärbt wird.

Der wirksame Stoff des Guttigummis, die Cambogiasäure, ist in Alkohol und Aether mit orangegelber Farbe löslich. Beim Mischen dieser Lösungen mit Wasser wird dasselbe gelb gefärbt. Kali und Natron verändern die Farbe der Lösungen in blutroth, essigsaures Bleioxyd fällt aus letzteren Gemischen gelben Niederschlag von cambogiasaurem Blei.

Der scharfe Stoff des spanischen Pfeffers (Capsicin), der ebenfalls einmal bei einer solchen Untersuchung vorkommen könnte, ist ein in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösliches, in Wasser schwerlösliches Weichharz.

Enthält ein Liqueur Crocin, den färbenden Stoff des Saffrans, so kann dasselbe nach Entfernung des Alkohols aus dem wässrigen Verdunstungsrückstande durch Bleiessig gefällt werden. Der Bleiniederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt und das demselben anhaftende Crocin durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. Die alkoholische Lösung hinterlässt es als gelbrothen Rückstand, der in Wasser und Weingeist löslich ist, in Aether schwerlöslich und der mit concentrirter Schwefelsäure indigoblau wird (dieselbe Reaction giebt aber auch der Farbstoff des Orlean, der gelben Rüben (Daucus Carota) etc.

Sollte eine der hier genannten Substanzen gefunden worden sein, so ist es nöthig die Identität des gefundenen Stoffes mit einer Probe der reinen Drogue durch Controlleversuche darzuthun.

§. 274. Wenn einmal mit den letztgenannten harzigen oder glycosidischen Stoffen direct eine Vergiftung stattgefunden hätte, so könnte man versuchen, dieselben aus dem getrockneten und dann gepulverten Untersuchungsobjecte (Erbrochenes, Speisereste, Medicamente, Magen- und Darminhalt) durch die geeigneten Lösungsmittel auszuziehen. Im Ganzen ist auf diesem Gebiete der gerichtlichen Chemie äusserst wenig gearbeitet worden.

---

[1]) Vergleiche über diesen Gegenstand Hager, Pharm. Centralhalle 1865, pag. 58 und Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3. pag. 482.

Aetherische Oele.

§. 275. Auch die Frage, ob irgend ein ätherisches Oel in einem Objecte vorhanden sei, kann hie und da dem chemischen Experten vorgelegt werden, namentlich da wenigstens einzelne dieser Stoffe nicht selten in verbrecherischer Absicht benutzt werden (Oleum Sabinae).

Diese Aufgabe lässt sich mitunter durch einen Destillationsversuch, den man mit dem Objecte (bei Vergiftungen mit Magen- und Darminhalt) ausführt, lösen. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, dass der Siedepunkt der meisten ätherischen Oele ein ziemlich hoher ist, und dass man desshalb nur dann gute Ergebnisse erwarten darf, wenn man nach der Verdunstung des im Object vorhandenen Wassers, den Rückstand längere Zeit im Chlorcalciumbade bis gegen 180 ° erwärmt. Namentlich die letzten Theile des Destillates wären zu beachten. Die Untersuchung auf ätherische Oele lässt sich mit derjenigen auf Nitrobenzin (vergl. §. 242) verbinden. Selbstverständlich kann der erst übergegangene Antheil des Destillates auch auf Alkohol, Aether, Chloroform etc. geprüft werden. Kleine Mengen des im anfangs überdestillirten Wasser gelösten ätherischen Oeles lassen sich diesem mitunter durch Schütteln mit Aether entziehen, und bleiben nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung (bei gewöhnlicher Zimmertemperatur) zurück. Kann man bei einer Vergiftung mit ätherischem Oel Harn des Vergifteten auftreiben, so mag man auch diesen mit Aether schütteln und den wieder abgehobenen Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Ich habe nicht selten nach Genuss ätherischer Oele an dem so gewonnenen Rückstande des Aetherauszuges, namentlich beim Erwärmen, den charakteristischen Geruch des fraglichen Oeles erlangt [1]).

Die weitere Nachweisung der einzelnen ätherischen Oele hat ihre Schwierigkeiten, man muss sich bei der Untersuchung von Contentis etc. damit begnügen, darzuthun, dass ein in Wasser schwerlöslicher Stoff vorhanden, der in Alkohol und Aether löslich ist und den charakteristischen Geruch des fraglichen Oeles besitzt. — Nur bei wenigen ätherischen Oelen dürfte man charakteristische Reactionen finden, um sie zu constatiren (Senföl stark blasenziehend. Bittermandelöl siehe §. 244). Hat man einige Tropfen des ätherischen Oeles isolirt, so kann man eine Probe als Corpus delicti vorlegen.

§. 276. Die ätherischen Oele können entweder als solche, oder mit den Naturkörpern, in denen sie vorkommen, ins Untersuchungsobject gelangt sein. Man hat Ursache nach geschehener Nachweisung des Oeles in dem Objecte (Magen- und Darminhalt) auch nach Ueberbleibseln der letzteren

---

[1]) Der Veilchengeruch, welchen man am Harn nach innerlicher Anwendung von Terpentinöl wahrnimmt, macht beim Erwärmen eines solchen Harnes mit etwas Salzsäure häufig wiederum dem gewöhnlichen Geruche des Terpentinöles Platz. — Bittermandelöl findet sich nach innerlicher Anwendung im Harne als Hippursäure wieder. Auch bei Anwendung grösserer Mengen Zimmtöl, Nelkenöl, Anisöl darf man vielleicht Hippursäure oder eine nahverwandte Substanz erwarten.

zu forschen. (Herba Sabinae, Baccae Juniperi, Früchte der Umbelliferen — Fenchel, Anis, Kümmel, Coriander, Phellandrium etc.)

Ist eine Vergiftung mit ätherischem Oele erfolgt, so wird man die Magenschleimhaut mitunter mit zahlreichen Blutblasen von verschiedener Grösse besetzt finden. Bei Personen, die mit Sabinaöl vergiftet worden, fanden sich häufig im Darme Entzündungen.

§. **277.** Hier wäre endlich auch noch des Camphors zu erwähnen, als einer Substanz, die hie und da einmal bei einer Vergiftungsuntersuchung aufstossen könnte. Mit den ätherischen Oelen theilt er die Flüchtigkeit, der zufolge er wie diese abgeschieden werden könnte, ferner die Schwerlöslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether. Charakterisirt ist er dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, sowie durch seinen Geruch. Auch hier müssen übrigens Gegenversuche mit reinem Camphor angestellt werden. Endlich muss auch bei Nachweisung des Camphors die Frage aufgeworfen werden, ob derselbe nicht kurz vor dem Tode als Arznei gereicht worden.

V. Alkaloide.

Allgemeines.

§. **278.** In diese Klasse haben wir eine Anzahl von Pflanzengiften zu verweisen, die sämmtlich charakterisirt sind durch grösseren oder geringeren Gehalt an Stickstoff, die ferner ihrem chemischen Verhalten nach zum Theil als basische Stoffe [1]) bezeichnet werden können und als solche mehr oder minder gut ausgeprägte Salze mit organischen und unorganischen Säuren geben, endlich Stoffe, die die neuere Chemie als organische Derivate des Ammoniaks betrachtet, meist ohne vorläufig über die nähere Gruppirung der Bestandtheile in ihnen genauer Rechenschaft geben zu können. Es lässt sich aus practischen Gründen nicht vermeiden, dass neben den giftigen Alkaloiden auch eine Anzahl solcher zur Besprechung gelange, die als Arzneimittel etc. Anwendung finden, dabei aber streng genommen nicht oder kaum unter die Gifte gerechnet werden können. Auch das Digitalin und Cubebin will ich hier anschliessen, trotzdem es keine Alkaloide sind.

§. **279.** Die hieher gehörigen Gifte sind meistens als die heftigtigsten zu bezeichnen, die überhaupt bekannt sind. Oft reichen ausserordentlich kleine Mengen derselben hin, den Tod herbeizuführen. Ueber ihre Wirkung lässt sich wenig Allgemeines angeben. Ein grosser Theil wirkt auf einen oder den anderen Theil des thierischen Körpers in speci-

[1]) Allerdings haben einzelne Substanzen, welche wir in diesem Abschnitte vorführen werden, nur geringe Neigung sich mit Säuren zu verbinden, so dass man sie wohl als „indifferente, stickstoffhaltige Substanzen“ von den Alkaloiden unterscheidet oder anderen Gruppen z. B. den Glycosiden unterordnet, indessen wird es aus practischen Gründen nothwendig, auch die bezeichneten Stoffe hier mit abzuhandeln.

fischer Weise, so dass physiologische Reactionen oft entschieden schärfer die Unterscheidung der einzelnen Alkaloide gestatten, als chemische (Strychnin, Curarin, Atropin, Veratrin). Dabei muss anerkannt werden, dass wenn auch die Symptome, die wir bei vielen Alkaloidvergiftungen an dem Körper so lange er lebt, beobachten, oft höchst charakteristisch sind, die hier vorliegenden Gifte doch meist so wenig nach dem Tode controllirbare pathologische Veränderungen hinterlassen, dass wir durch den Sectionsbefund allein nicht häufig zu der Annahme einer Vergiftung mit ihnen berechtigt werden. Das Wenige, was hier bemerkenswerth sein sollte, wollen wir bei Besprechung der einzelnen Alkaloide vorführen.

§. **280.** Ueber die Organe, in denen wir bei stattgehabtem Vergiftungstode auf hiehergehörige Stoffe zu prüfen haben, ist im Allgemeinen folgendes zu sagen. Verläuft zwischen Vergiftung und dem Tode nicht allzuviel Zeit, so wird man dort, wo das Gift durch den Mund in den Körper geführt wurde, wohl meist noch Ueberbleibsel desselben im Magen finden. Man hat also einen Theil dieses (Inhalt und Wandungen gemeinschaftlich) zu der Untersuchung anzuwenden. Vergeht etwas längere Zeit, so wird, wenigstens bei vielen Alkaloiden auch im weiteren Verlaufe des Darmtractus das Gift nachweisbar sein, so dass auch namentlich vom oberen Theile des Darmes ein Quantum in Untersuchung gezogen werden kann. Sollte sich in beiden Körpertheilen kein Gift finden, so ist damit noch nicht bewiesen, dass überhaupt kein solches in den Körper gelangte. Die Resorption der Alkaloide erfolgt oft sehr schnell. Für einen grösseren Theil derselben ist bereits nachgewiesen, dass sie unzersetzt oder doch nur in lösliche Salze umgewandelt ins Blut übergehen. Man kann deshalb in solchem Falle mitunter hoffen aus dieser Flüssigkeit das Gift wieder zu gewinnen. Ganz besonders Beachtung verdient das Blut dort, wo das Gift subcutan angewendet worden. Wenn auch nicht für alle Gifte bewiesen wurde, dass andere Theile des thierischen Körpers, wie Leber, Milz, Niere, Hirn etc. ein besonderes Absorptionsvermögen für sie besitzen, so wird doch eine Untersuchung dieser Theile schon deshalb oft mit derjenigen des Blutes verbunden werden können, als sie mehr oder minder reich an dieser Flüssigkeit sind. Einzelne Gifte (Strychnin) sind in der Leber in reichlicher Menge zu erwarten, und für Strychnin haben unter meiner Leitung angestellte Versuche bewiesen, dass es bei nicht sogleich tödlichem Ausgange der Vergiftung, selbst wenn Tage zwischen dieser und dem Tode vergangen waren, noch vorhanden ist. Für nicht wenig Alkaloide ist die Möglichkeit einer Abscheidung durch den Harn dargethan. (Strychnin, Atropin, Veratrin, Morphin.) Es ist deshalb auch hier wieder das bezeichnete Excret mit ganz besonderer Aufmerksamkeit zu behandeln. Auch muss diese Flüssigkeit besonders berücksichtigt werden für den Fall, dass ein alkaloidisches Gift nicht durch den Mund oder After in den Körper gelangte, sondern vielmehr durch directe Injection ins Blut, oder durch subcutane Application. In dem Maasse als namentlich die subcutane An-

wendung starkwirkender Arzneimittel an Häufigkeit gewinnt und ihre Kenntniss sich in der Laienwelt verbreitet, wächst auch für den Gerichtschemiker die Aussicht Fälle zur Untersuchung zu erlangen, in denen Mord oder Selbstmord auf diesem Wege versucht oder ausgeführt wurde. Von einer Untersuchung der Faeces ist in vielen Fällen kein besonders günstiger Erfolg zu erwarten (Strychnin).

§. 281. Ueber die Zeitdauer innerhalb der man hoffen darf, dass ein Alkaloid im faulenden thierischen Körper sich unzersetzt halte, lässt sich ebenfalls wenig Allgemeines aufstellen. Ein Theil zersetzt sich bald, andere sind haltbarer als man gewöhnlich glaubt (Strychnin).

§. 282. Die Alkaloide werden in vielen Fällen nicht im reinen Zustande zu Vergiftungen benutzt, sondern sie gelangen mit dem Pflanzentheile, dessen natürliche Gemengtheile sie ausmachen, in das Object der chemischen Untersuchung. Hier können oft einzelne histologische Eigenthümlichkeiten (vergl. z. B. über die Haare der Nuces vomicae beim Strychnin, über die Samen der Atropa Belladonna beim Atropin); ferner begleitende Stoffe (Meconsäure für die Opiumalkaloide, der Blauschillerstoff der Atropa Belladonna, der Farbstoff ihrer Beeren) neben dem Alkaloide selbst auf die rechte Bahn leiten. Solche begleitenden Bestandtheile sind auch dort theilweise zu berücksichtigen, wo Präparate (Abkochungen, Tincturen, Extracte) aus alkaloidführenden Pflanzentheilen eine Vergiftung verursacht haben.

§. 283. Bei Alkaloidvergiftungen kommt es darauf an, das Alkaloid selbst im freien Zustande und in solchem Grade der Reinheit aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, dass mit ihm die nöthigen Identitätsreactionen angestellt werden können. Da oft sehr geringe Mengen des Giftes hinreichen, den Tod herbeizuführen, sich manche derselben aber sehr schnell im Körper verbreiten, da es überhaupt schwer ist, sie von begleitenden Stoffen zu befreien und man zu diesem Zwecke ohne Schaden für das Alkaloid sich nicht so gewaltsamer Mittel, wie bei der Abscheidung der meisten Metallgifte bedienen darf, so muss a priori zugestanden werden, dass die Lösung hiehergehöriger Aufgaben für den Chemiker oft mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist.

§. 284. Die Alkaloide sind theils bei gewöhnlicher Temperatur fest und dann meistens krystallinisch, theils flüssig (Coniin, Nicotin). Ein Unterschied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden ist nicht wohl zulässig, da die Mehrzahl der (bei gewöhnlicher Temperatur festen) Alkaloide, die man früher zu letzteren rechnete, bei höherer Temperatur, wenigstens theilweise unverändert sublimirt werden können. Viele Alkaloide sind im ungebundenen Zustande in Wasser schwerlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzin, Chloroform etc. mehr oder minder leichtlöslich. Ihre Salze (namentlich die sauren) mit den stärkeren Mineralsäuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure), auch die mit Wein-

säure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren sind in Wasser[1]), meist auch in Alkohol löslich; nur wenige Alkaloide sind in saurem Wasser schwerer als in reinem löslich (Berberin). Viele gehen, wenn die wässrige Lösung des sauren Salzes mit Ammoniak oder einer Mineralbasis übersättigt und dadurch das Alkaloid freigemacht wird, bei folgendem Schütteln mit Aether, Amylalkohol, Benzin, kurz mit solchen Flüssigkeiten, die sich mit dem Wasser nicht oder schwer mischen, in diese über (Curarin nicht). Umgekehrt entzieht ein angesäuertes Wasser manchen Lösungen der Alkaloide in Aether, oder dergleichen Flüssigkeiten das Alkaloid vollständig. In letzterem Falle erträgt oft die saure wässrige Lösung desselben auch eine Extraction sonstig begleitender Stoffe durch Schütteln mit Benzin, Amylalkohol etc., ohne dabei eine Einbusse an Alkaloid zu erfahren.

§. 285. Stas hat auf einen Theil dieser Thatsachen eine Abscheidungsmethode für Alkaloide basirt, die in Folgendem besteht:

I. Methode von Stas[2]). Die zu untersuchenden Objecte (wenn nöthig zerschnitten) werden mit dem doppelten Volum starken Weingeistes (etwa 90 ° Tr.) und etwas Weinsäure oder (nicht so vortheilhaft) Oxalsäure versetzt (für gewöhnlich etwa auf 100 CC. 0,5 Gramm — immer aber so viel, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt), dann bei 70 °—75 ° C. längere Zeit digerirt, später der alkoholische Auszug warm abgepresst und, nachdem er erkaltet, filtrirt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 1—2mal extrahirt. Die filtrirten Auszüge werden dann bei etwa 35 ° C. eingedampft, bis der grösste Theil des Alkohols (in tubulirter Retorte, durch die man mit Hülfe eines Aspirators einen trocknen Luftstrom leitet), verdunstet ist. Nach einigem Stehen in der Kälte werden, falls sich Fette und dergleichen abgeschieden haben sollten, diese mittelst eines durch Wasser benetzten Filters abfiltrirt. Sehr passend lässt Otto[3]) dieses saure Filtrat bereits mit Aether schütteln, und später den mit gewissen fremden Stoffen beladenen Aether wieder abtrennen. Man erreicht hiedurch, dass viele Stoffe, die sonst in die Aetherlösung des Alkaloides übergehen würden, fortgeschafft werden, hat aber auch zu berücksichtigen, dass so hiehergehörige einzelne Stoffe schon entzogen werden, z. B. Colchicin (Digitalin). Das Filtrat wird nun wo möglich im Vacuum über Schwefelsäure fast zur Trockne verdunstet (vortheilhaft unter Zusatz von Glaspulver um Zusammenballen zu vermeiden.)

---

[1]) Die meisten Salze der Alkaloide sind in wässriger Lösung diffusionsfähig. Dass man mittelst der Dialyse manche Alkaloide isoliren kann, ist bereits bei Bespreehung der Vorproben erwähnt.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. B. 84. p. 379. — Ich gebe die Methode sogleich mit einigen Modificationen, wie diese im Laufe der Zeit und namentlich von Otto in Vorschlag gebracht sind.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. B. 100. p. 44. Vergl. auch „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte". — Vergl. ferner auch Scholtz in Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. 5 p. 339.

Der Rückstand wird in absolutem Alkohol vertheilt und nachdem etwa 24 Stunden in der Kälte macerirt worden, filtrirt. Das Filtrat wird aufs Neue bei der oben erwähnten Temperatur verdunstet. Der nun zurückbleibende Theil wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit saurem kohlensaurem Natron oder Kali versetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Flüssigkeit alkalische Reaction angenommen hat, darauf sogleich [1]) mit seinem 4fachen Volum reinen Aethers anhaltend geschüttelt, ein Theil des durch Absetzen geklärten Aethers wird schnell abgehoben, (filtrirt, jedoch so, dass Nichts von der wässrigen Flüssigkeit dabei ist) auf einem Glasschälchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. War überhaupt ein Alkaloid vorhanden; so wird davon ein Theil auf dem Glasschälchen zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit des Rückstandes, ob flüssig oder fest (und dann amorph oder krystallinisch), ob geruchlos oder mit Geruch ausgestattet (Coniin, Nicotin) kann man schon a priori einige Schlüsse auf die Natur des zu erwartenden Giftes thun.

Bleibt nach Verdunsten des Aethers eine ölige Flüssigkeit von dem stechenden Geruch einer leicht flüchtigen organischen Base, so verfährt man folgendermassen: Zu dem Inhalt des Gefässes, aus dem man die Aetherlösung genommen, setzt man 1—2 CC. starke Natron- oder Kalilauge, schüttelt anhaltend, lässt den Aether absetzen, hebt denselben ab, ersetzt ihn 3—4mal durch neue Portionen reinen Aethers und verfährt in gleicher Weise. Die vereinigten Aetherlösungen schüttelt man längere Zeit mit einigen CC. verdünnter reiner Schwefelsäure. Das Alkaloid geht dadurch (bis auf kleine Mengen Coniin) in die wässrige Säure über, die man vom übergelagerten Aether befreiet. In letzterem ist ein grosser Theil der sonstigen Verunreinigungen zurückgeblieben. Die saure wässrige Lösung wird mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich mit reinem Aether geschüttelt, die Aetherlösung des Alkaloides abgehoben und bei niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Letztere liefert das Alkaloid bei vorsichtiger Ausführung des Versuches meistens so rein, dass man die weiteren Reactionen damit vornehmen kann. Coniin, Nicotin, Sparteïn, Mercurialin könnten anwesend sein, aber auch das früher bereits besprochene Anilin und die mit ihm im Steinkohlentheer gemeinschaftlich vorkommenden Basen Picolin, Lutidin, Collidin etc. müssten so isolirt werden. Bleibt beim Verdunsten der obenerwähnten Aetherlösung ein fester Rückstand, der auf ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Alkaloid schliessen lässt, so wird ebenfalls mit Natron- oder Kalilauge versetzt und mit neuen Mengen Aether behandelt, der Aether sogleich verdunstet. Der hier bleibende, meist milchigte und alkalisch reagirende Rückstand wird mit

[1]) Weil sonst z. B. das Morphin krystallinisch und in diesem Zustande in Aether unlöslich wird. Da auch aus der Aetherlösung des amorphen Morphiums bald der grössere Theil des Alkaloides in krystallinischer Form ausgeschieden wird, so muss diese Aetherlösung schnell weiter verarbeitet werden.

einigen Tropfen Alkohol gemischt und dieser wiederum der freiwilligen Verdunstung überlassen, um wo möglich das Alkaloid krystallinisch zu gewinnen. Sollte dies wegen beigemengter fremder Stoffe nicht möglich sein, so löst man noch einmal in wenig sehr stark verdünnter Schwefelsäure, decantirt die wässrige Flüssigkeit von dem fettigen an den Glaswänden haftenden unlöslichen Reste, verdunstet über Schwefelsäure, neutralisirt die abgegossene wässrige Flüssigkeit mit reinem kohlensaurem Kali, verdunstet den grösseren Theil der wässrigen Flüssigkeit im Vacuum und nimmt die Base in absoluten Alkohol auf. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten das Alkaloid meist so rein, dass man es weiter untersuchen kann.

Diese Methode gestattet in der That, eine nicht unbedeutende Anzahl von Alkaloiden aus Gemengen mit anderen Stoffen zu isoliren, so dass man sie an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen kann, oder doch wenigstens durch Gruppenreactionen darzuthun vermag, dass es Alkaloide sind. Wenn der Methode hie und da noch Mängel anhaften, so bestehen diese namentlich darin, dass das Verhalten der einzelnen hieher gehörigen Gifte gegen Lösungsmittel kein gleiches ist. Nicht alle weinsauren oder oxalsauren Salze der Alkaloide brauchen in Weingeist löslich zu sein (oxalsaures Brucin), nicht alle Alkaloide sind gleich löslich in Aether, ja ein und dasselbe Alkaloid kann je nachdem es amorph oder krystallinisch vorliegt, in Aether löslich oder unlöslich sein. Es sahen sich hiedurch einzelne Chemiker veranlasst, indem sie im Ganzen der Methode folgten, dennoch den Aether durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. So wählte Pöllnitz für die Abscheidung des Morphins Essigäther. Valser hat diese Flüssigkeit auch für die Untersuchung auf manche andere Alkaloide empfohlen. Pettenkofer, Rodgers und Girdwood, Prollius u. A. ersetzten den Aether durch Chloroform. Ich habe bereits vor fast 4 Jahren nachgewiesen, dass das Strychnin leicht in Benzin überwandert und habe später auch für eine grössere Anzahl von Alkaloiden die Möglichkeit einer Abscheidung durch diese Flüssigkeit dargethan. Jedenfalls aber muss man zugestehen, dass bis diesen Augenblick noch keine Flüssigkeit gefunden wurde, die für Abscheidung aller wichtigeren Pflanzenbasen gleich gut geeignet wäre [1]).

---

[1]) Rodgers u. Girdwood (Pharmaceutical Journal and Trans. T. XVI. p. 497) lassen, um das Strychnin aus Gemengen abzuscheiden, folgende Methode anwenden, die auch für einige andere Alkaloide gute Resultate geben soll. Man soll das Object mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) ausziehen, den Auszug filtriren und im Wasserbade verdunsten, den hier bleibenden Rest mit Weingeist ausziehen, die filtrirte Tinktur wiederum zur Trockne bringen. Der zuletzt gewonnene Rückstand soll in Wasser gelöst werden, filtrirt, mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit 10 CC. Chloroform längere Zeit geschüttelt. Das abgehobene Chloroform hinterlässt, verdunstet, einen Rückstand, den man (um organische Substanzen zu verkohlen) einige Stunden mit concentrirter Schwefelsäure macerirt, dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat soll, nachdem es mit Ammoniak wiederum alkalisch gemacht worden, von Neuem mit Chloroform (2 – 3 CC.) geschüttelt, das Letztere abgehoben und die Verkohlung mit Schwefelsäure so lange

Auch der Uebergang aus der alkalischen wässrigen Lösung in die ätherische, oder umgekehrt aus der ätherischen in die (saure) wässrige erfolgt, wenn die unveränderte Methode von Stas angewendet wird, nicht bei allen Alkaloiden leicht und vollständig (Morphin — Coniin). Trotzdem werden wir im Verlaufe dieses Abschnittes sehen, dass das Princip, auf welches sich diese Abscheidungsmethode gründet, vorläufig als das beste bezeichnet werden kann, welches bekannt geworden. Nur in den Einzelheiten der Ausführung sind Modificationen in dem bereits angedeuteten Sinne nöthig.

Schroeders [1]) hat das Stas'sche Verfahren so gekürzt, dass er direct das Object mit kohlensaurem Natron alkalisch machte und wiederholt mit Aether schüttelte (wobei übrigens, wenn das Object nicht homogen und dünn

---

wiederholt werden, bis schliesslich der Rückstand mit Schwefelsäure nicht mehr gefärbt wird. Die Verfasser wollen so noch ein 2000stel Gran Strychnin nachgewiesen haben. Was mich gegen diese Methode einnimmt, ist einmal das Verdunsten der salzsauren Flüssigkeit, dann aber namentlich die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zur Entfernung fremder Stoffe. Mag auch allenfalls, was mir indessen noch nicht bewiesen zu sein scheint, das Strychnin der allmählig concentrirter werdenden Salzsäure und der concentrirten Schwefelsäure völlig widerstehen, so ist es doch immer nicht vortheilhaft sich eines Verfahrens zu bedienen, welches manche andere Alkaloide, die neben Strychnin oder statt des erwarteten Strychnins anwesend sein können, vernichten muss.

Jedenfalls besser dürfte schon das Verfahren sein, welches Prollius (Vergl. Chem. Centralbl. Jahrg. 1857 p. 231) empfohlen. Derselbe lässt die Objecte mit Weingeist und etwas Weinsäure ausziehen, verdunstet die filtrirte Tinktur bei gelinder Wärme, bis eine wässrige Flüssigkeit hinterblieben ist. Letztere wird filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgehobene Chloroform soll mit 3 Theilen Alkohol gemischt, das Gemisch verdunstet werden.

Husemann empfiehlt nach dem Vorgange Rabourdin's zur Abscheidung der alkaloidischen Gifte folgende Methode. Das Object wird mit säurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug nach einiger Zeit filtrirt. Wird die Filtration durch schleimige organische Substanzen erschwert, so werden diese zuvor durch Zusatz von reichlichen Mengen Alkohols präcipitirt. Das Filtrat wird im Wasserbade auf ein möglichst kleines Volum verdunstet, jedoch so, dass es noch genügend dünnflüssig bleibt, um eventuell noch einmal filtrirt werden zu können. Sodann wird mit Kali- oder Natronlauge übersättigt, wenn dabei ein Niederschlag entstanden, dieser schnell abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter aufbewahrt, das Filtrat mit Chloroform (auf ein Pfd. cc. 15 — 20 Gramm oder $^1/_2$ — $^2/_3$ Unze) anhaltend geschüttelt. Das sich nach einigen Stunden klar absetzende Chloroform wird gesammelt, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verdunstet, der Rückstand weiter auf Alkaloide untersucht. Das nach dem Sättigen mit Alkali Abgeschiedene, wird später ebenfalls mit Chloroform von beigemengten Alkaloiden befreit.

Thomas (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 1, p. 517) lässt das Untersuchungsobject mit verdünnter Essigsäure ansäuern (um auch die gerbsauren Verbindungen zu lösen), einige Stunden bei gelinder Wärme digeriren, dann coliren und auspressen. Die so gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Er hat hiebei namentlich eine Trennung von Strychnin und Morphin im Auge, von denen ersteres in Chloroform übergehen soll, letzteres zum Theil nicht.

[1]) Dingler's Polyt. Journal B. 143. p. 318.

flüssig ist, schwierig eine befriedigende Trennung der Aether- und Wasserschicht erzielt werden dürfte). Aus dem abgegossenen Aether führt er das Alkaloid in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser über und aus diesem nach dem Sättigen mit Soda in neuen Aether. Wenn der Verfasser aus dem Mageninhalte einer Person, die $^1/_2$ Unze pulv. nucum vomic. verschluckt hatte, solchergestalt Strychnin und Brucin abgeschieden hat, so ist das noch kein Beweis, dass die Methode sehr genau sei. Ich habe nach meiner Methode (siehe später) aus einem Speisebrei, der $^1/_4$ Draehme nux vomica enthielt, das Alkoid sehr bequem abscheiden und dasselbe nachweisen können.

II. Methode von Erdmann und Uslar[1]). Aueh diese Methode kann nicht Anspruch auf den Namen einer solchen machen, die alle alkaloidischen Gifte gleich leicht und gleich vollständig liefert. Erdmann und Uslar lassen das Untersuchungsobjeet, nachdem es zerkleinert und mit Wasser zu dünnem Brei angerieben worden, mit Salzsäure ansäuern (Palm nimmt Phosphorsäure[2]), ieh ziehe Sehwefelsäure vor), 1—2 Stunden bei 60°—80° C. digeriren, dann coliren und den Rückstand noch einmal mit saurem Wasser in der Wärme extrahiren. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und (unter Zufügung von etwas reinem Quarzsand) zur Trockne verdunstet[3]). Den Rückstand lassen Erdmann und Uslar pulvern und mit Amylalkohol wiederholt auskochen. Die heiss filtrirten Alkoholauszüge werden in einem eylindrischen Gefässe mit heissem salzsäurehaltigem Wasser (10—12faches Volum) stark durchgeschüttelt und so das Alkaloid in dieses übergeführt. Die saure wässrige Flüssigkeit wird wiederholt mit neuen Mengen Amylalkohol geschüttelt, um ihr möglichst alles darin Löslichе (Fett etc.) zu entziehen, wenn nöthig concentrirt, endlich durch Ammoniak neutralisirt und mit warmem Amylalkohol wiederholt stark geschüttelt. Naeh gesehehener Sonderung beider Flüssigkeiten wird die obere abgehoben, die wässrige noch einmal mit warmem Amylalkohol ausgezogen, beide Amylalkoholauszüge gemengt und verdunstet[4]) Der Rückstand enthält mitunter das Alkaloid schon so rein, dass man es zu den nöthigen Reactionen verwerthen kann. Sollte es noch nicht genügend rein sein, so löst man noch einmal in verdünnter Salzsäure, schüttelt mit Amylalkohol, hebt diesen wieder ab, sättigt die wässrige Lösung mit Ammoniak und nimmt das gereinigte Alkaloid in neuen Amylalkohol auf, der dann später verdunstet wird.

---

[1]) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 120. p. 121 u. 360.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1. p. 4.

[3]) Letzteres vermeide ich in Hinblick auf flüchtige Alkaloide und weil ich es meistens für überflüssig halte. Die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit erwärme ich kurze Zeit (bis auf etwa 50° C.), überzeuge mich dann, dass noch alkalische Reaction in der Flüssigkeit vorhanden und schüttle direct mit Amylalkohol. (Vergl. übrigens Atropin).

[4]) Wobei nicht allein Coniin und Nicotin, sondern z. B. auch Atropin verloren werden kann, auch ein Theil der Alkaloide (Atropin) schon Zersetzungen erfährt.

Es kann nicht behauptet werden, dass alle Alkaloide gleich leicht in den Amylalkohol übergehen und andererseits giebt Amylalkohol dieselben auch nicht gleich leicht an saures Wasser ab (siehe später). Endlich ist darauf hinzuweisen, dass die Dämpfe des Amylalkohols heftig auf die Respirationsorgane des damit Arbeitenden einwirken und dass deshalb mir wünschenswerth erscheint, den Gebrauch dieser Flüssigkeit, da er sich vorläufig nicht ganz vermeiden lässt, doch auf das möglichste Minimum zu beschränken. Bei der Untersuchung von Harn ist zu bedenken, dass auch Harnstoff aus alkalischer Lösung in den Amylalkohol überwandert.

III. Für die Nachweisung des Strychnins und Brucins habe ich [1]) eine Abscheidungsmethode empfohlen, welche ich später [2]) auch für manche andere Alkaloide brauchbar fand.

Die zu untersuchenden Objecte werden, wenn nöthig, fein verkleinert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser (so dass in dem Gemenge deutlich saure Reaction obwaltet) versetzt. Auf je 100 CC. Speisebrei, den man, wenn nöthig, mit soviel destillirtem Wasser verdünnt hat, dass er später colirt werden kann, nimmt man etwa 10 CC. verdünnter Schwefelsäure (1:5). Man digerirt bei 50° C. einige Stunden lang, colirt, behandelt den Rückstand noch einmal mit 100 CC. Wasser und 10 CC. verdünnter Schwefelsäure bei 50° C., colirt auch diesen Auszug nach einigen Stunden, mischt beide Colaturen und versetzt dieselben mit soviel gebrannter Magnesia, dass der grössere Theil der freien Säure neutralisirt wird, jedoch immer noch eine deutlich saure Reaction bleibt. Man verdunstet nun im Wasserbade, bis fast zur Consistenz eines dünnen Syrup, vermeidet aber, dass die Flüssigkeit weiter concentrirt werde, oder gar vollständig zur Trockne gelange. Der Rückstand wird in eine Flasche gebracht und mit seinem 3—4fachen Volum Alkohol von 90—95 % Tr., sowie einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt. Man digerirt 24 Stunden bei 30°—40° und filtrirt dann die abgeschiedenen fremden Stoffe ab. Das Filtrat wird der Destillation unterworfen bis der Alkohol übergegangen ist. Die wässrige Flüssigkeit wird auf cc. 50 CC. verdünnt [3]), sie wird mit 20—30 CC. reinen Benzin versetzt, anhaltend geschüttelt, später das Benzin abgehoben und die Operation mit einer neuen Menge von Benzin wiederholt. Nachdem auch das zweite Benzinquantum [4]) abge-

---

[1]) Архивъ судебной мед. Jahrg. 1.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. V. p. 85. und VI. p. 663.

[3]) Ein kleiner Rückhalt von Alkohol in dieser schadet nicht allein Nichts, sondern begünstigt im Gegentheil ein schnelles Absetzen des später zugefügten Benzins etc. Jedenfalls darf nie bis zur Trockne abdestillirt werden.

[4]) Beide Benzinportionen werden zurückgestellt. Wäre Cantharidin vorhanden, so müsste dies in sie übergegangen sein und beim Verdunsten der Lösung in einem Zustande zurückbleiben, dass man direct Versuche anstellen kann, ob dieser Rückstand blasenziehende Wirkung besitzt. Ebenso müssten Caffein, Piperin, Cubebin, Digitalin und andere Stoffe in ihm sich vorfinden, falls sie anwesend waren.

hoben worden, wird die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht, auf 40°—50° C. erwärmt und dann das freigewordene Alkaloid durch anhaltendes Schütteln mit 20—30 CC. Benzin in dieses übergeführt. Nachdem die erste Menge des Benzins abgehoben, wird das Schütteln mit einer zweiten gleich grossen Menge wiederholt, beide Benzinlösungen gemischt [1]). Oft werden letztere farblos sein und das Alkaloid schon so rein enthalten, dass man, nachdem man mit destillirtem Wasser gewaschen und dieses wieder entfernt, sie durch Eintauchen in warmes Wasser geklärt und dann filtrirt hat, nur zu verdunsten braucht, um einen Rückstand zu erzielen, der direct auf das Alkaloid geprüft werden kann. Besser ist es indessen nach dem Waschen mit destillirtem Wasser das Alkaloid durch Schütteln mit durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser in dieses überzuführen (man behandelt 2 Mal nach einander je mit 20—30 CC.), dann die wässrige Lösung mit Ammoniak zu übersättigen, durch Schütteln mit neuem Benzin wiederum eine Benzinlösung des Alkaloides darzustellen und diese, nachdem sie mit reinem Wasser gewaschen und filtrirt worden, zu verdunsten. Hat man alle wässrige Flüssigkeit entfernt, so kann man in den meisten Fällen das Alkaloid farblos und so rein erwarten, dass man mit demselben alle Identitätsreactionen anstellen kann. Es ist vortheilhaft, die Benzinlösung auf verschiedene Uhrgläser zu vertheilen und auf diesen bei etwa 40° C. zu verdunsten [2]).

Ausser für Strychnin und Brucin kann ich diese Methode auch noch für die Untersuchung auf Chinin, Chinidin, Cinchonin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Delphinin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Nicotin, Coniin, wenigstens bedingungsweise, empfehlen.

Morphin und Solanin gehen kaum spurweise in Benzin über, werden dagegen erhalten, wenn man aus der alkalischen wässrigen Lösung statt mit Benzin mit Amylalkohol ausschüttelt. Ausserdem würden, wo gleich statt des Benzins Amylalkohol angewendet würde, die früher genannten Alkaloide in diesen übergehen, doch müsste bei manchen die Reinigung des sauren wässrigen Auszuges mit Amylalkohol und das erneuerte Ueberführen in saures Wasser und Amylalkohol unterbleiben, da einzelne von ihnen (Veratrin, Narkotin) schon aus wässriger saurer Lösung theilweise in den Amylalkohol überwandern. Für letztere ist natürlich

---

[1]) Die durch Abheben getrennte wässrige Flüssigkeit wird ebenfalls zurückgestellt, um später weiter untersucht zu werden.

[2]) Verdunstet man bei zu niederer Temperatur, so dass der Proeess sehr langsam verläuft, so wird leicht etwas Benzin oxydirt zu nicht oder schwerflüchtiger Substanz, die hie und da die Reaetionen kleinster Mengen des Alkaloides undeutlich erscheinen lassen könnte. Um letzterem Uebelstande vorzubeugen, muss auch das Benzin frisch reetifieirt und frei von höher siedenden Beimengungen sein.

auch die unveränderte Erdmann-Uslar'sche Methode nur dann brauchbar, wenn man keinen Anspruch darauf macht, alles vorhandene Alkaloid zu gewinnen. Uebrigens sind Amylalkohol und Chloroform diejenigen Flüssigkeiten, welche am reichlichsten färbende Verunreinigungen aufnehmen (auch Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gehen in Amylalkohol über), und die desshalb überall dort zur Reinigung einer sauren wässrigen Alkaloidlösung benutzt werden können, wo man nur solche Alkaloide zu erwarten hat, die, wie Morphin, Strychnin etc., der sauren wässrigen Lösung durch sie nicht entzogen werden.

Caffein, Colchicin, Piperin, Delphinin (Digitalin und Cubebin) lassen sich schon aus sauren wässrigen Lösungen theils vollständig, theils partiell durch Benzin ausschütteln, sie müssen sich also schon in den bei der Reinigung der sauren wässrigen Lösung erlangten Benzinauszügen finden. In diese gehen auch kleine Mengen von Physostigmin und Veratrin über. Uebrigens gehen alle diese Alkaloide auch aus der alkalischen Lösung in Benzin.

Theobromin wandert aus saurer wässriger Lösung zwar nicht in Benzin, wohl aber in Amylalkohol über. Auch Colchicin, Piperin, Digitalin, Veratrin, Delphinin, Caffein, (Cubebin), Narkotin und Spuren von Brucin gehen aus saurer wässriger Lösung in warmen Amylalkohol.

Berberin mengt sich leicht allen möglichen Auszügen (Benzin und Amylalkoholauszügen aus saurer und alkalischer Lösung) bei, bleibt aber auch theilweise in der wässrigen Flüssigkeit zurück.

Narcein geht nicht aus saurer oder alkalischer Lösung in Benzin über, aber theilweise (nie vollständig) aus alkalischer Lösung in Amylalkohol.

Curarin bleibt sowohl bei Behandlung der sauren als der alkalischen Lösung, sei es mit Benzin, Amylalkohol, oder Chloroform vollständig in wässriger Lösung.

Die bezeichneten Verschiedenheiten im Verhalten der Alkaloide scheinen mir weit davon entfernt zu sein, einen Tadel meiner Methode zu involviren, im Gegentheil bin ich geneigt, sie als einen nicht unwesentlichen Vortheil derselben anzusehen, insofern als sie gestatten, dort, wo mehrere Alkaloide gemeinschaftlich vorhanden sind, dieselben zu sondern. Sie können die Grundlage für die Aufstellung eines Ganges abgeben, der die Erkennung der einzelnen Alkaloide, wo sie allein sind, erleichtert und, wo mehrere gemeinschaftlich vorhanden sind, eine Trennung möglich macht.

Gerade der letztbezeichnete Umstand hat mich diese Methode erweitern lassen, zunächst insofern, als ich ausser dem Benzin und Amylalkohol auch noch andere Lösungsmittel, wie Petroleumäther und Chloroform anzuwenden versuchte, sodann aber auch als ich auf weitere Hülfsmittel sann, die Gruppen von Alkaloiden, deren Glieder auf gleiche Weise abscheidbar sind, in kleinere Abtheilungen zu zerlegen. Wenn ich mir auch bewusst bin, dass dieser Gegenstand nicht zu vollem Abschluss gebracht worden,

so glaube ich doch, dass die bisher erlangten Resultate bereits practische Verwerthung finden können und in dieser Erwartung will ich dieselben hier vorlegen.

Ersetzt man bei der oben besprochenen Methode das Benzin durch warmen Petroleumäther,[1]) so entzieht derselbe der (schwefel)sauren wässrigen Lösung ausser Piperin keins der genannten Alkaloide (auch nicht Caffein).

Aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung wandert bei 50° - 60° C. in Petroleumäther über: Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin, Papaverin, Coniin, Nicotin, sowie geringe Spuren von Cinchonin, Berberin, Aconitin, Narkotin, Delphinin. Von den Alkaloiden, die (nicht aus saurer, wohl aber) aus alkalischer Lösung durch Benzin ausgeschüttelt werden können, sind demnach mittelst Petroleumäther nicht gut zu isoliren: Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Narkotin, Kodein, Thebain.

Chloroform entzieht der (schwefel)sauren wässrigen Lösung allmählig Caffein, Theobromin, Colchicin, (Digitalin), Delphinin (dieses nicht oder doch schwer vollständig), Thebain, Piperin, (Cubebin), Papaverin, Narkotin, und zwar alle als freie Alkaloide nicht als Sulfate. Auch Spuren von Kodein, Narcein, Veratrin, Physostigmin, Aconitin, Cinchonin (theilweise vielleicht nur Verunreinigungen dieser) — und Berberin lassen sich aus saurer Lösung in Chloroform überführen. Aus alkalisch gemachter Lösung nimmt Chloroform ausser den schon aus saurer Lösung übergehenden auf: Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Morphin (sehr langsam und unvollständig), Kodein, Thebain (langsam), Coniin, Nicotin, und kleine Mengen von Berberin und Narcein.

Bevor ich dazu übergehe, diese Erfahrungen zur Aufstellung eines Ganges für die Ermittelung der Alkaloide zu verwerthen, wird es nöthig, einzelne Reactionen vorzuführen, durch welche die Alkaloidnatur eines Stoffes bewiesen werden kann und durch welche man einzelne der hier zu besprechenden Alkaloide zu erkennen vermag. Wir werden hiebei Gelegenheit haben, noch einige andere Abscheidungsmethoden zu besprechen.

§. 286. Bereits oben wurde gesagt, dass alle hiehergehörigen Körper Stickstoff als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Der gebundene Stickstoff könnte dadurch nachgewiesen werden, dass man eine kleine Probe des (trocknen) Stoffes mit Natrium erhitzt, die rückständige Masse vorsichtig mit Wasser auszieht, den Auszug mit einigen Tropfen einer Eisenoxyduloxydlösung

---

[1]) Der zwischen 30° und 80° siedende Antheil des Erdöles, den man vorher durch Schütteln mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und dann folgende Destillation der auf letzterer schwimmenden Flüssigkeit gereinigt hat. Das jetzt in Russland unter dem Namen „Chandorine" verkaufte Beleuchtungsmittel, kann, nachdem es bei der angegebenen Temperatur rectificirt worden, benutzt werden.

(gelb gewordene Lösung von Eisenvitriol etc.) versetzt und mit Salzsäure ansäuert. Der Stickstoff geht hier beim Glühen mit Natrium in Cyannatrium über und aus diesem entsteht unter den angegebenen Bedingungen ein Niederschlag von Berlinerblau. Für die meisten Fälle ist ein solcher Versuch indessen nicht zu empfehlen, da einerseits durch denselben ein Theil des oft so kostbaren Materials verbraucht würde, andrerseits aber auch alle andere organische Verbindungen, die Stickstoff enthalten, gleiche Reaction geben.

Auch der Nachweis, dass ein solcher Stoff basischen Charakter besitzt, genügt hier nicht, da einerseits auch nicht giftige, selbst stickstofffreie organische Verbindungen (Aethylenoxyd) diesen theilen, andrerseits einige hier zu besprechende Verbindungen, wie schon gesagt, wenig oder keine Basicität besitzen (Colchicin).

Ebenso wenig genügt der Umstand, dass die Chlorwasserstoffverbindungen der meisten Alkaloide in absolutem Alkohol löslich sind. (Unterschied von Chlorammonium).

Im Ganzen muss zugestanden werden, dass ein Universalreagens für alle Alkaloide noch nicht aufgefunden worden. Indessen sind doch eine Anzahl von Reagentien bekannt, die auf eine grössere oder geringere Reihe von Alkaloiden in einer Weise einwirken, dass dadurch die alkaloidische Natur des fraglichen Stoffes dargethan werden kann. Ich will die wichtigeren hiehergehörigen Reagentien vorführen und einige Reactionen derselben beschreiben.

1) **Phosphormolybdänsäure.** Es war de Vry, der zuerst auf dieses Reagens aufmerksam machte, später hat namentlich Sonnenschein[1]) seine Brauchbarkeit durch Versuche dargethan. Das Reagens wird am besten in Form einer sauren Lösung des Natronsalzes[2]) angewendet. Die Reaction beruht auf ähnlicher Ursache wie diejenige der Phosphormolybdänsäure auf Ammoniaksalze. Die Prüfung auf Alkaloide wird so ausgeführt, dass man die Lösung des fraglichen Stoffes in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit einigen Tropfen der Reagenslösung versetzt. Sonnenschein beobachtete die Fällbarkeit des Morphin, Narkotin, Chinin, Cinchonin, Kodein, Strychnin, Brucin, Veratrin, Jervin, Aconitin, Emetin, Caffein, Theobromin, Solanin, Atropin, Colchicin, Delphinin, Berberin, Atropin (Daturin), Coniin, Nicotin, Piperin. Kubly konnte Papaverin aus ve dünnter Lösung nicht fällen. Die Niederschläge entstehen nach kurzer Zeit, sind amorph, meist gelblich gefärbt, der des Narkotin, Kodein, Piperin etwas mehr braungelb, der des Brucin ockergelb, des Solanin citrongelb, des Chinin, Cinchonin, Strychnin weissgelb, des Delphinin graugelb, des Berberin schmutziggelb. Die Niederschläge einzelner Alkaloide werden im Laufe der Zeit (wenn sie innerhalb der Flüssigkeit verbleiben, aus welcher sie präcipitirt wurden) grünlich oder bläulich, was von einer Reduction der Molybdänsäure abhängig ist, die auf Kosten des Alkaloides

[1]) Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide — Berlin 1857 — Ernst Kühne. Auch Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 104. p. 45.

[2]) Molybdänsaures Ammoniak in saurer Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron gebracht, der nach etwa 24 Stunden entstandene gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in Sodalösung aufgenommen, letztere Lösung verdunstet und der Rückstand so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Das erkaltete Residuum wird in Wasser gelöst, mit so viel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.

vor sich geht. Die Niederschläge einzelner Alkaloide färben sich mit Ammoniakflüssigkeit blau (Berberin, Bebeerin, Coniin, Aconitin) oder grün (Brucin, Kodein), indem sie sich lösen. Die Lösung wird beim Erwärmen theils farblos (Aconitin etc.), theils braun (Brucin) oder orangeroth (Kodein) gefärbt. Der Niederschlag des Chinoidin färbt sich mit Aetzkaliflüssigkeit berlinerblau [1]). Alkohol, Aether, verdünnte Mineralsäuren (ausser Phosphorsäure) lösen die Niederschläge in der Kälte nicht, concentrirte Salzsäure, heisse Salpetersäure und Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure lösen. Auch die kaustischen Alkalien, die Carbonate, Borate, Phosphate der Alkalien lösen. Aetzkalk, Aetzbaryt, Blei- und Silberoxydzersetzen, indem sie das Alkaloid frei machen. Bei Strychninlösungen tritt der Niederschlag noch bei 0,000071 Gramm in 1 CC. Flüssigkeit ein. Auch viele andere Derivate des Ammoniaks, z. B. Anilin, Chinolin, Sinamin, die Aethyl-, Methyl-, Amylamine etc. geben ähnliche Niederschläge. Von nichtalkaloidischen Giften wird namentlich Digitalin und Helleborein gefällt. Der Niederschlag des ersteren, mit der Flüssigkeit erwärmt, löst sich mit intensiv grüner Farbe; diese Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau. Trapp sah die Reaction noch bei $^1/_{100}$ Gran eintreten. Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Asparagin werden nicht präcipitirt. Wenn man empfohlen hat, aus wässrigen Flüssigkeiten, in denen das Alkaloid mit anderen organischen und unorganischen Stoffen gemengt ist, dasselbe mittelst Phosphormolybdänsäure zu präcipitiren, dann aus dem Niederschlage mittelst Aetzbaryt frei zu machen und durch Alkohol in Lösung zu bringen [2]), so möchte ich davor warnen, diese Methode als allgemein brauchbar anzusehen. Es steht dem namentlich der Umstand entgegen, dass der Niederschlag mancher Pflanzenbase nicht beständig genug, dass er über kurz oder lang secundäre Zersetzungen erfahren kann, die ausser der Molybdänsäure auch das Alkaloid ergreifen.

2) **Metawolframsäure**, frei oder in Form des Natronsalzes oder endlich als phosphorwolframsaures Natron [3]) anzuwenden, ist zuerst von Scheibler [4]) empfohlen; sie giebt ähnliche Niederschläge als die vorige Verbindung. Im Ganzen sind die Niederschläge weniger beständig als die der Phosphormolybdänsäure, einzelne auch minder schwerlöslich, so dass keine besonderen Vortheile vor derselben nachweisbar sind. Ueber die Genauigkeit der Reaction theilt Scheibler mit, dass bei ihr noch $^1/_{200000}$ Gran Strychnin sich durch eintretende Opalescenz, $^1/_{40000}$ als abfiltrirbare Flocken zeigen.

3) **Phosphorantimonsäure** von Schulze empfohlen [5]). Das Alkaloid wird in einer mit Hülfe von etwas Schwefelsäure bereiteten wässrigen Lösung angewendet. Die Niederschläge sind amorph, meist weiss. Derjenige des Brucins wird beim Erwärmen roth und löst sich bei längerem Erhitzen mit weinrother Farbe. Wird das Erhitzen lange fortgesetzt, so schwindet allmählich die rothe Farbe wieder und es entsteht ein weisslicher Niederschlag. Noch bei 10000facher Verdünnung tritt die Reaction ein. Der Niederschlag ist bei folgenden Alkaloiden beobachtet und tritt bei den beigefügten Verdünnungen noch ein:

Strychnin in 5000 Wasser giebt weissliche Flocken, in 25000 geringe Trübung.

Chinin in 1000 Wasser weissliche Flocken, in 5000 opalisirende Flüssigkeit.

Cinchonin 1:1000 blauweisse Flocken, 1:5000 Opaleseenz.

Caffein in 1000 Wasser keine Reaction.

---

1) Pharm. Zeitsch. f. Russland. Jahrg. 1. p. 49.

2) Mayer, Oestr. Zeitschr. f. Pharm. B. 2. p. 232.

3) Man kann eine Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natron mit etwas wässriger Phosphorsäure versetzen.

4) Arch. f. Pharm. B. 59. p. 182. u. Erdm. Journ. f. pr. Chem. B. 80. p. 211.

5) Annal. d. Chem. B. 119. p. 177. Das Reagens wird bereitet, indem man in eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von phosphorsaurem Natron Antimonsuperchlorid tropfelt, so dass etwa auf 3 Vol. der Salzlösung 1 Vol. des letzteren kommt.

Theobromin in 1:1000 geringe Trübung.
Piperin bei ziemlich starker Verdünnung gelbe Trübung.
Atropin in 1000 Wasser giebt weissen Niederschlag, beim Erhitzen sich anfangs lösend, dann in reichlichem Masse sich wieder abscheidend. Auch bei 5000maliger Verdünnung ist die Reaction noch deutlich wahrnehmbar.
Aconitin in 1000 Wasser giebt weissen Niederschlag, in 25000 schwache Opalescenz.
Veratrin 1:1000 schmutzigweisse Flocken, 1:5000 Opalescenz.
Morphin 1:1000 keine Reaction.
Narkotin 1:1000 gelbweisse Flocken, 1:25,000 geringe Trübung.
Kodein 1:1000 schmutzigweisse Trübung.
Nicotin 1:250 schwache Trübung.
Coniin 1:250 schwache Opalescenz.
(Digitalin in 1000 Wasser giebt geringe Trübung, beim Kochen zuerst verschwindend, dann wieder und zwar reichlicher entstehend.)

Im Ganzen ist die Empfindlichkeit dieses Reagens geringer als die der Phosphormolybdänsäure. Nur beim Atropin übertrifft die Antimonphosphorsäure letztere.

4) **Kaliumquecksilberjodid** wurde von Planta und Delfs, auch von Cossa und Carpené als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen [1]). Die meisten Alkaloide geben, wenn sie in wässriger Lösung ihrer schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Salze angewendet werden, mit diesem Reagens weisse oder gelbliche Niederschläge, die theils amorph, theils krystallinisch sind. Ein Theil der anfänglich amorph fallenden Niederschläge wird mit der Zeit (nach 24—48 Stunden) ebenfalls noch krystallinisch. Unter einer grösseren Anzahl von mir untersuchter Alkaloide sah ich die Krystallinität des Niederschlages nicht eintreten bei verdünnten Lösungen von Narkotin, Thebain, Narcein, Emetin, Aconitin, Delphinin, Bebeerin. Keinen Niederschlag sah ich eintreten in verdünnten Lösungen von Caffein, Theobromin, Solanin, (Digitalin), Colchicin. Ganz besonders charakteristisch ist nach meiner Erfahrung die Reaction des Stoffes gegen Coniin und Nicotin. In den Lösungen dieser Alkaloide bringt das Mayer'sche Reagens anfangs einen weissen amorphen Niederschlag hervor, der bald harzig zusammenballt und sich fest an die Wandungen des Glases anlegt. Nach 24—36 Stunden erfolgt Umlagerung zu so schön ausgebildeten und so deutlich dem blossen Auge erkennbaren (oft halbzolllangen) Krystallen, wie ich sie sonst bei keinem anderen Alkaloide eintreten sah. Die Grenze der Empfindlichkeit ist für einzelne Alkaloide von Mayer aufgesucht worden. Er verlegt dieselbe für Morphin auf 2500malige Verdünnung. Für

Strychnin auf 150000malige Verdünnung,
Brucin, Chinidin, Narkotin auf 50000malige Verdünnung,
Chinin auf 125000malige Verdünnung,
Cinchonin „ 75000 „ „
Atropin „ 7000 „ „
Nicotin „ 25000 „ „
Coniin „ 800 „ „

Als ein Mittel, Alkaloide aus Gemengen mit anderen Stoffen abzuscheiden, wozu man es empfohlen, eignet sich das genannte Reagens nicht. Wenn auch Mayer behauptet, dass extractive Materien die Fällung nicht beeinträchtigen, so giebt er doch zu, dass freies Ammoniak, Weingeist, Essigsäure dieselbe stören. Es liesse sich die Zahl der ebenfalls noch störenden Stoffe leicht um ein bedeutendes vermehren. Endlich will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass eben

[1]) Man nimmt am Besten die von Mayer empfohlene titrirte Lösung und stellt dieselbe dadurch dar, dass man 13,546 Gramm Quecksilberchlorid und 49,8 Gramm Jodkalium in Wasser löst und die Lösung auf 1 Liter bringt (Pharm. Zeitschr. f. Russland. J. II. p. 502).

bei vielen Alkaloiden die Niederschläge wenig beständig sind. Ein nicht unbeträchtlicher Theil färbt sich schon nach kurzer Zeit gelb oder braun von ausgeschiedenem Jod und dunstet auch freies Jod ab. In solchen Fällen ist immer zu befürchten, dass die Zersetzung sich auch auf das Alkaloid ausdehnen könne, also das, was man später gewinnt, nicht mehr das unveränderte Gift darstelle.

Mayer hat ferner die Lösung, deren Zusammensetzung ich angegeben, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide benutzt. Nach ihm entspricht je ein CC. derselben

1/20000	von einem Aequivalent	Strychnin	= 0,0167	Gramm.
1/20000	„ „ „	Brucin	= 0,0233	„
1/60000	„ „ „	Chinin	= 0,0108	„
1/60000	„ „ „	Cinchonin	= 0,0102	„
1/60000	„ „ „	Chinidin	= 0,0120	„
1/20000	„ „ „	Atropin	= 0,0145	„
1/10000	„ „ „	Aconitin	= 0,0268	„
1/20000	„ „ „	Veratrin	= 0,0269	„
1/30000	„ „ „	Morphin	= 0,0200	„
1/20000	„ „ „	Narkotin	= 0,0213	„
1/40000	„ „ „	Nicotin	= 0,00405	„
1/20000	„ „ „	Coniin	= 0,00416	„

Die Zahlen fand ich für Strychnin und Brucin bestätigt, für einige andere Alkaloide fand ich abweichende Zahlen (vergl. später). Ich würde rathen, die Bestimmung in nicht zu stark schwefelsaurer Lösung vorzunehmen, deren Alkaloidgehalt annähernd 1 : 200 beträgt. Das Reagens lässt man tropfenweise aus einer Bürette zufliessen. Das Ende der Reaction kann man in einzelnen Fällen durch Tüpfelversuch bestimmen (beim Atropin und Morphin nicht). Man bringt auf eine Glasplatte, die man auf ihrer untern Seite mit einem schwarzen Ueberzug versehen (Asphalt mit etwas Kautschuck in Benzin gelöst), einen Tropfen verdünnter Alkaloidlösung und lässt mittelst des Glasstabes einen klaren Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzutreten. Tritt noch keine Trübung ein, so versucht man noch mehr Quecksilberlösung zuzusetzen, bis eine neue Probe Trübung verursacht. Um das Anhaften von Niederschlag an den Glasstab zu verhindern, oder mit andern Worten die zu prüfende Flüssigkeit ganz klar auf die Glasplatte bringen zu können, muss der Glasstab vor dem Eintauchen stark gerieben werden.

Uebrigens muss ich bemerken, dass Delfs, der seine Lösung geradeswegs durch Lösen von rothem Jodquecksilber in Jodkaliumsolution darstellte, etwas andere Resultate als die oben beschriebenen erhielt. So sah er in sauren Lösungen des Caffeins amorphen Niederschlag entstehen, der bald krystallinisch wurde, während er an den Präcipitaten der übrigen Alkaloide keinen solchen Uebergang in den krystallischen Zustand beobachten konnte [1]).

De Vry und Valser [2]) haben auch mit einer Lösung von Quecksilberjodür in Jodkalium bei den meisten Alkaloiden gelbweisse Niederschläge erzielt, die von Alkohol oder Aether aufgenommen wurden, wenn das Alkaloid selbst in diesen Flüssigkeiten löslich war. Caffein, Theobromin, werden nach Valser nicht gefällt.

5) **Kaliumwismuthjodid** habe ich als ein sehr empfindliches Reagens auf Alkaloide erkannt [3]). Man wendet das Alkaloid in wässriger Lösung an, die freie Schwefelsäure enthalten muss (auf 10 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure). Gegenwart von wenig Alkohol schadet nicht, grössere Mengen sind zu vermeiden. Ebenso ist Aether und besonders jede Spur Amylalkohol

---

1) N. Jahrb. f. Ph. B. 2. p. 31.

2) Zeitschr. f. anal. Ch. B. 2. p. 79.

3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. J. 5. p. 82. Das Reagens bereite ich dadurch, dass ich Wismuthjodid in warmer concentrirter Lösung von Jodkalium in Wasser löse und die Flüssigkeit mit noch einmal so viel concentrirter Jodkaliumsolution versetze, als zu Lösung des Wismuthjodides nothwendig war.

auszuschliessen. Die meisten Alkaloide und zwar namentlich Brucin, Strychnin, Morphin, Curarin, Atropin, Aconitin, Physostigmin, Chinin, Cinchonin, Coniin, Nicotin Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Delphinin, Chelidonin, Caffein, Berberin, Bebeerin geben orangerothe amorphe Niederschläge. Narcein, Theobromin, Veratrin, Digitalin, Solanin geben zwar in sehr verdünnter Lösung nur schwache Trübung, in concentrirterer Lösung erfolgt aber ebenfalls Niederschlag und beim Theobromin ist derselbe krystallinisch. Die Niederschläge der erstgenannten Alkaloide ballen beim Erwärmen anfangs meistens etwas zusammen, ein Theil derselben löst sich bei fortgesetztem Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten meistens wieder theilweise ab. Ammoniak, Alkalihydrate, und kohlensaure Salze der Alkalien zersetzen unter Abscheidung von weissem Wismuthoxydhydrat oder basischem Carbonat. Zur Abscheidung der Alkaloide qualificirt sich das Reagens nicht, da die Niederschläge noch weniger beständig sind als die des vorigen. Die Genauigkeit der Reaction scheint für die meisten Alkaloide mindestens der des vorigen Reagens gleich zu kommen; sie übertrifft häufig diejenige der Phosphormolybdänsäure. In einer Lösung von 10 CC. Wasser und 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gab von Strychnin noch $^1/_{50000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{25000}$ Gramm deutliche Trübung. Von Brucin gaben $^1/_{25000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Gramm flockigen Niederschlag. Von Atropin $^1/_{16000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Gramm flockigen Niederschlag. Von Morphin $^1/_{5000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{2500}$ Gramm geringen Niederschlag. Von Chinin schon $^1/_{50000}$ Gramm starke Trübung. — Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Asparagin werden nicht gefällt.

6) **Kaliumkadmiumjodid** ist neuerdings von Marmé empfohlen [1]). Derselbe fand, dass Strychnin, Brucin, Curarin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Emetin, Berberin, Atropin, Hyoseyamin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Thebain, Narcein, Nicotin, Coniin, Delphinin, Bebeerin, Cytisin, Piperin durch dieses Reagens gefällt werden, Strychnin und Chinin noch bei 10000facher Verdünnung vollständig und flockig. Glycoside wie Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Colocynthin, Helleborein, Helleborin, dann Asparagin, Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin, Taurin, Xanthin, Caffein und Ammoniaksalze werden nicht gefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und im Uebersehuss des Fällungsmittels löslich, sie zersetzen sich meist allmählig ähnlich wie die in 4 und 5 erhaltenen. Ich kann die Erfahrungen Marmé's vollkommen bestätigen. In Lösungen von etwa 1:10000 konnte ich noch für die meisten der genannten Alkaloide Niederschläge gewinnen (von Veratrin, Atropin, Narcein erst in concentrirtern Lösungen) ausser den von M. untersuchten erhielt ich auch mit Cocain, Sanguinarin, Papaverin Niederschläge. Verdünnte Lösungen von Theobromin, Solanin, Colchicin gaben mir keinen Niederschlag. Die meisten der bezeichneten Niederschläge sind anfangs farblos und werden erst allmählig gelblich. Der Niederschlag des Berberins ist wie zu erwarten war, sogleich gelb, der des Sanguinarins roth. Die Mehrzahl der Niederschläge fand ich Anfangs amorph, aber bald krystallinisch werdend. Einen solchen Uebergang konnte ich nicht beobachten bei den Niederschlägen des Berberin, Narkotin, Delphinin, Aconitin, Thebain, Cocain, Sanguinarin, Piperin und Coniin. Sehr schön krystallinisch wird das Nicotinpräcipitat (ähnlich wie bei 4) und dasjenige des Morphins (seidenglänzende Nadeln), Kodeins (quadratische Tafeln) und Cinchonidins (lange haarförmige Krystalle) [1]).

Einige Alkaloide geben nach meiner Erfahrung auch mit Kaliumzinkjodid-Niederschläge. In Lösungen, deren Concentration zwischen 1:3000 und 1:6000 schwankte, erhielt ich durch das angegebene Reagens bei Strychnin, Brucin, Chinin, Chinidin, Kodein, Papaverin Niederschläge, die entweder sogleich krystallinisch waren, oder doch bald krystallinisch wurden. Die Nieder-

[1]) Zeitsch. f. rat. Med. Jg. 1867. Das Reagens wird in analoger Weise aus Jodkadmium bereitet wie das vorige.

schläge sind meist zu Anfang weiss, färben sich aber mehr oder minder schnell gelblich. Chinidin wird sogleich gelblich krystallinisch gefällt, der Niederschlag zeigt Dichroismus. Amorph bleibenden Niederschlag erhielt ich bei Berberin. Sehr geringe Niederschläge, die nur auf einer Zersetzung des Reagens zu beruhen scheinen, sah ich beim Cinchonin, Cinchonidin, Narkotin, Veratrin, Atropin, Thebain eintreten, keinen Niederschlag bei Morphin, Nicotin, Coniin, Caffein. Narcein scheidet allmählig lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erschienen. Sehr charakteristisch ist dies Reagens auch für Kodein, bei dem die Abscheidung langer haarförmiger Krystalle so reichlich ist, dass man das Glas umkehren kann, ohne von der Flüssigkeit zu verschütten.

Die Niederschläge des Kaliumwismuth-, Kaliumkadmium- und Kaliumzinkjodides können später durch Alkali zersetzt und mit den geeigneten Lösungsmitteln des Alkaloid wieder ausgezogen werden.

7) **Kaliumplatincyanür** ist namentlich von Schwarzenbach und Delfs empfohlen[1]). Ersterer hat für Morphium und Strychnin nachgewiesen, dass der Niederschlag weisskrystallinisch ist. In Chininlösungen erhielt er einen weissen ganz amorphen Niederschlag. Delfs erhielt in Chinin- und Cinchonidinlösungen keinen Niederschlag, wohl aber in den Lösungen des Cinchonin und Chinidin krystallische Niederschläge. Der des Cinchonins schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu violetter Flüssigkeit. Brucin giebt ebenfalls krystallinischen Niederschlag. Im Allgemeinen stimmen sämmtliche Präcipitate darin überein, dass sie sich beim Erwärmen lösen, in der Kälte wieder abscheiden. Der Strychninniederschlag zeigt schönes Farbenspiel. Die Verbindungen besitzen noch die Reactionen der in ihnen vorhandenen Alkaloide[2]).

8) **Kaliumsilbercyanid**[3]) gab mir in Lösungen verschiedener Alkaloide von der Concentration der in 6 angewendeten ebenfalls Niederschläge, die theilweise bald krystallinisch wurden. Ich erhielt in der Lösung von Strychnin allmählige Abscheidung farbloser schön haarförmiger Krystalle, von Brucin anfangs keinen, später farblos krystallinischen Niederschlag, von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin sogleich weissen käsigen, allmählig compacter werdenden Niederschlag, der nach etwa 24 Stunden Anfänge von Krystallisation erkennen liess. Veratrin und Berberin gaben amorph bleibenden Niedersehlag, Morphin und Kodein erst nach mehreren Stunden geringen krystallinischen Absatz, Narkotin und Papaverin sogleich amorphen Niederschlag, der beim Narkotin bald gelatinös wurde und bei beiden später krystallinisch, Solanin allmählig amorphen Niederschlag; keinen Niederschlag sah ich in den Lösungen des Caffein, Atropin, Aconitin, Narcein, Nicotin, Coniin, Colchicin, (Digitalin) eintreten. Zu allen diesen Proben muss das Reagens im Uebersehuss zu möglichst wenig saurer Lösung gesetzt werden.

Auch mit Kaliumkupfercyanür[4]) erhielt ich in den Lösungen einiger Alkaloide Niederschläge, doch reicht die Empfindlichkeit der Reactionen nicht weit. In Lösungen von schwefelsaurem Morphin 1:200 trat allmählig ein krystallinischer Niedersehlag ein, in Cinchonin-, Chinin- und in Strychninlösungen von ähnlicher Concentration sogleich krystallinisches Präcipitat, in Brucinlösungen allmählig einige Krystalle, in Lösungen von Atropin und Coniin keine Fällung.

---

[1]) Wittsteins Vierteljahrschr. Jg. 6. p. 422. u. 8 p. 518. u. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jg. 1863. p. 630.

[2]) Ueber die Brauchbarkeit als Gruppenreagens sind weitere Versuche abzuwarten. — Ueber die Reactionen der Chinaalkaloide vergl. übrigens auch noch van der Burg in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch. B. 4. p. 273.

[3]) Das Reagens wird durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in einen beträchtlichen Ueberschuss einer Lösung von reinem Cyankalium dargestellt, es wird am Besten ex tempore bereitet, da sie sich bald zersetzt.

[4]) Durch Eintragen von Kupfervitriol in überschüssige Lösung von Cyankalium.

Endlich will ich hier bemerken, dass Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, ebenso Rhodankalium und Nitroprussidnatrium mit manchen Alkaloiden schwerlösliche Niederschläge geben. Wo dieselben besonders beachtenswerth sind, werde ich das später bei Besprechung des betreffenden Alkaloides hervorheben.

9) **Platinchlorid** giebt graue oder gelbweise, auch rein gelbe Niederschläge. Lösungen von 1:3000 mit säurefreiem Platinchlorid behandelt, verhalten sich wie folgt: Strychnin, Brucin und Curarin geben sofort gelben Niederschlag, allmählig krystallinisch werdend, in kalter Salzsäure nicht löslich. Chinin und Chinidin fast weissen Niederschlag, in der Kälte in Salzsäure nicht löslich. Cinchonin citronengelben, amorph bleibenden Niederschlag in kalter Salzsäure unlöslich. Caffein anfangs keinen Niederschlag, nach 1—2 Stunden fast weisse lange haarförmige Krystalle, die von Salzsäure in der Kälte nicht gelöst werden. Theobromin (saure Lösung) anfangs Opalescenz, später braune Flocken. Emetin gelbweissen Niederschlag. Berberin sogleich gelben Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich. Atropin, Aconitin und Veratrin werden in dieser Verdünnung nicht gefällt[1]). Physostigmin giebt keinen Niederschlag. Morphin giebt erst allmählig geringe Trübung, nach 24 Stunden krystallinischen Niederschlag, den Salzsäure in der Kälte nicht löst. Narkotin und Kodein bleiben bei dieser Verdünnung klar. Papaverin fast weissen Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst. Thebain citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit scheinbar Anfänge von Krystallisation zeigt. Narcein anfangs keine Trübung, nach einer halben Stunde beginnt Absatz von gelben Krystallen, die mit dem blossen Auge als solche erkennbar sind. Nicotin fast weissen Niederschlag in Salzsäure löslich. Coniin keinen Niederschlag (auf Zusatz von Alkohol oder Aether gelben Niederschlag). Colchicin wie Morphin. Delphinin anfangs Opalescenz, später graugelbe Flocken, die Salzsäure in der Kälte löst. Solanin, (Digitalin) bleibt klar. Berberin orangegelben Niederschlag, amorph bleibend, in der Kälte nicht löslich in Salzsäure

Für die Abscheidung und Reindarstellung der Alkaloide kann auch dieses Reagens nur selten gebraucht werden. Dagegen kann er für die Identitätsbestimmung mancher Alkaloide von grosser Wichtigkeit werden. Meistens sind die Platindoppelchloride der alkaloidischen Stoffe leicht von fremden Stoffen zu reinigen und, da sie ziemlich beständig sind, auch leicht von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Beim Glühen an der Luft liefern sie metallisches Platin, dessen Menge für die meisten Alkaloide genau festgestellt worden. Da die Atomgewichte der verschiedenen Alkaloide nicht gleich sind, so werden gewogene Mengen des Doppelsalzes verschiedener Alkaloide auch verschieden grosse Mengen von Platin hinterlassen müssen, ein Umstand, der zur Unterscheidung derselben ausgenutzt werden kann. Selbstverständlich wird das Resultat solcher Vergleiche um so sicherer sein, je grösser die Differenz in der Sättigungscapacität der zu unterscheidenden Alkaloide ist.

Für die bei 100° getrockneten Platindoppelchloride einzelner alkaloidischer Stoffe hat man bisher folgenden Procentgehalt an Platin festgestellt:

Für Strychnin 18,16 % (Nicholson u Abel); Brucin 16,52 % (Varrentrapp u. Will); Curarin 32,65 % (Preyer); Chinin 26,26 % (Gerhardt); Chinidin[2]) 27,38 % (Hesse); Cinchonin 27,36 % (Hlasiwetz); Caffein 24,58 % (Nicholson); Theobromin 25,55 % (Keller); Piperin 12,70 % (Northeim); Berberin 18,11 %

[1]) Womit aber natürlich nicht gesagt sein soll, dass einzelne, z. B. Atropin, bei grösserer Concentration ihrer Lösungen nicht präcipitirt werden. Es kommt mir bei den hier gemachten Angaben verzugsweise darauf an, einen Massstab für die Empfindlichkeit der Reaction zu geben. Namentlich Anfänger sieht man oft darin fehlen, dass sie den Eintritt solcher Reactionen in zu verdünnten Lösungen erwarten und Material zu Versuchen verschwenden, die nicht besonders charakteristisch genannt werden können.

[2]) Bei 130 getrocknet.

(Fleitmann); Morphin 19,52% (Liebig); Narkotin 15,72—15, 95% (Wertheim) als Aconellin 15,66% Smith); Kodein 19,11% (Anderson); Papaverin 17,82% (Merk); Thebain 18,71% (Anderson); Narcein 14,52 (Hesse); Delphinin 17,40 (J. Erdmann); Nicotin 34,25 (Barral); Coniin 29,38% (Ortigosa).

Die Wiedergewinnung eines Alkaloides aus einem Platinchloriddoppelsalze kann man versuchen, indem man den Niederschlag mit Wasser unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Zeitlang kocht, dann zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande das Alkaloid durch ein geeignetes Lösungsmittel auszieht.

10) **Goldchlorid** giebt meist gelbe oder weissliche Niederschläge. Bei neutralen wässrigen Lösungen von gleicher Concentration, wie sie zu den vorigen Versuchen gedient haben, giebt (möglichst neutrales) Goldchlorid folgende Reactionen (die Proben wurden im Dunkeln aufbewahrt).

Strychnin und Brucin schmutziggelbe amorphe Niederschläge, in kalter Salzsäure leicht löslich. Chinin, Chinidin, Cinchonin und Emetin citronengelbe amorphe Niederschläge. Caffein bleibt anfangs klar, setzt dann allmählig (10—15 Stunden) citronengelben krystallinischen Niederschlag ab. Theobromin (saure Lösung) anfangs kaum Trübung, langsam entstehen später wenig nadelförmige Krystalle. Berberin sogleich schön orange Niederschlag. Atropin schön citronengelben hyalinen Niederschlag. Aconitin citronengelben Niederschlag, die Goldverbindung wird allmählig reducirt (24 Stunden). Veratrin sogleich reichlich lichtgelben amorphen Niederschlag. Physostigmin reducirt allmählig. Morphin sogleich reichlichen citronengelben Niederschlag, der schon im Verlaufe einer Stunde dunkler wird und nicht in kalter Salzsäure löslich ist. Narkotin anfangs leise Trübung, die sogleich schwindet; die Flüssigkeit setzt bald blauen Absatz ab und an den Wänden des Glases findet sich nach 24 Stunden das Gold reguliniseh abgeschieden. Kodein bleibt klar. Papaverin giebt dunkelgelben Niederschlag, der allmählig Anfänge von Krystallisation zeigt. Thebain sehr reichlichen rothbraunen Niederschlag. Narcein sofort gelben amorphen Niederschlag, nach 20—30 Stunden findet sich reducirtes Gold. Nicotin bleibt klar, erst in concentrirteren Lösungen entsteht ein rothgelber Niederschlag, den Salzsäure schwierig löst. Coniin anfangs geringe Trübung, später stärker werdend; der Niederschlag ist in Salzsäure schwer löslich. Colchicin bleibt anfangs klar, trübt sich allmählig, hat nach $^1/_2$ Stunde gelbe Flocken und nach 24 Stunden reguliniches Gold abgesetzt. Solanin (sauer) bleibt klar. (Digitalin bleibt anfangs klar, setzt aber später gelben krystallinischen Niederschlag ab). Delphinin citronengelben amorphen Niederschlag. Berberin wird dunkelgelb präcipitirt. Der Niederschlag ist in kalter Salzsäure theilweise löslich. Auch die Niederschläge, welche in der Lösung von Alkaloiden durch Goldchlorid entstehen, können, da auch sie eine constante Zusammensetzung besitzen und demnach beim Glühen einen bestimmten Procentgehalt an Gold hinterlassen, mitunter dazu dienen, die Identität des Alkaloides mit dem Vermutheten zu beweisen.

Bei 100° getrocknet enthält der Niederschlag des Goldchlorides mit Strychnin 29,15% Gold (Nicholson u. Abel); der des Chinidins 40,04% (Hesse); des Caffeins 37,02 % (Nicholson); des Berberins 29,16%[0] (Perrins); des Atropins 31,37% (Planta); des Hyoseyamins 34,6% (Kletzinsky)[1]); Aconitins 22,05% (Planta); Veratrins 21,01% (Merk); Emetin 29,7% (G. P. Masing).

Eine Wiedergewinnung des Alkaloides aus dem nicht durch Glühen zerstörten Theile des Goldniederschlages, kann wie beim Platin versucht werden.

Auch das Iridiumchlorid (am Besten in Verbindung mit Chlornatrium) präcipitirt nach Planta manche Alkaloide (Morphin nicht), ebenso Palladiumchlorid und Palladiumchlorür.

---

[1]) Bei einer in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung fand Herr Renard durchschnittlich 31,15 %.

11) **Quecksilberchlorid** (Lösungen wie oben). Strychnin giebt amorphen allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag. Brucin, Chinin, Chinidin und Cinchonin geben amorph bleibenden Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst, der aus concentrirten Brucinlösungen fallende Niederschlag wird allmählig krystallinisch; der Niederschlag des Chinin wird auch von Salmiaksolution gelöst. Emetin giebt geringe Trübung. Caffein bleibt anfangs klar, giebt aber später bis halbzolllange nadelförmige Krystalle, die schon in kalter Salzsäure löslich sind. Theobromin geringe Trübung. Berberin starken gelben amorphen Niederschlag, den selbst warme Salzsäure nur theilweise löst. Atropin anfangs geringe Trübung, später reichlicher, in Salzsäure theilweise löslich. Aconitin wie Strychnin. Veratrin bleibt anfangs klar, lässt später amorphen Niederschlag fallen, löslich in kalter Salzsäure. Morphin bleibt klar. Narkotin, Kodein geringe Trübung, allmählig reichlicher, nach 24 Stunden partiell krystallinisch werdend. Papaverin, Thebain anfangs gelbliche Trübung, später stärker werdend, auf Zusatz kalter Salzsäure leicht schwindend. Narcein bleibt klar. Nicotin, Coniin wie Strychnin, der Niederschlag des Nicotin ist vorübergehend in Salmiaksolution löslich. Colchicin bleibt klar. Delphinin weisse Trübung, später amorphen Niederschlag, in warmer Salzsäure löslich. Solanin (Digitalin) bleibt klar. Bebeerin amorphen gelblichen Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich. Der Quecksilberniederschlag kann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Alkaloid daraus wie beim Platinniederschlage wiedergewonnen werden.

12) **Saures chromsaures Kali.** In Lösungen, wie zu den vorigen Versuchen giebt gesättigte Solution von saurem chromsaurem Kali bei Strychnin gelben Niederschlag, bald krystallinisch werdend. Die Krystalle nehmen mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll blauviolette Färbung an. Brucin anfangs keinen Niederschlag, allmählig lange, dem blossen Auge sichtbare Krystallnadeln[1]). Chinin, Chinidin, Cinchonin und Emetin bleiben anfangs klar, trüben sich allmählig und setzen gelben amorphen Niederschlag ab. Concentrirte (neutrale) Lösungen geben sogleich Niederschlag, der bald krystallinisch wird wenigstens bei Chinin und Chinidin. Caffein bleibt klar. Theobromin (saure Lösung) anfangs klar, allmählig amorphen Niederschlag absetzend. Berberin gelben amorphen Niederschlag. Atropin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin und Thebain anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, der nicht deutlich krystallinisch erscheint. Narcein (saure Lösung) anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, dessen Krystallinität schon mit blossem Auge erkennbar ist. (Neutrale Lösung bleibt klar.) Nicotin, Coniin, Colchicin und Delphinin wie Atropin. Solanin bleibt klar. (Digitalin wie Atropin.) Bebeerin sogleich Flocken, die amorph bleiben.

13) **Pikrinsalpetersäure** bringt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in nicht zu verdünnten Lösungen als freie Alkaloide, Sulfate oder Chloride angewendet werden, gelbe Niederschläge hervor, die, wenn sie nicht von vorne herein krystallinisch sind, es doch meist nach einiger Zeit werden. Besonders beachtenswerth sind die Niederschläge des Strychnin, Brucin, Atropin (über das mikroskopische Ansehen der Niederschläge vergleiche Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz, Zabern, 1865).

Aus Lösungen, wie die zu den oben besprochenen Versuchen mit Platinchlorid etc. dienten, fällt concentrirte wässrige Lösung von Pikrinsäure folgende Alkaloide nicht: Caffein, Theobromin, Atropin[2]), Aconitin, Morphin, Kodein, Coniin, Colchicin, Solanin, Digitalin.

---

[1]) Ueber das Verhalten beider Niederschläge unter dem Mikroskop siehe später.

[2]) Auch hier soll nicht gesagt sein, dass dieses und andere von den hier genannten Alkaloiden nicht aus concentrirter Lösung präcipitirt werden. Atropin in mehr concentrirter Lösung angewendet, setzt nach einiger Zeit (24 Stunden) schön krystallinischen Niederschlag ab, auch Aconitin wird aus concentrirteren Lösungen gefällt.

Vorübergehend trübt sieh, bleibt aber später klar: Nieotin. Säurefreie Lösung giebt gelben krystallinischen Niederschlag (lange verfilzte Nadeln).

Amorph werden gefällt und bleiben die Niederschläge auch später unkrystalliniseh bei Chinin, Emetin, Veratrin, Narkotin, Thebain, Delphinin, Bebeerin.

Amorph werden gefällt und gehen die Niederschläge allmählig in krystallinischen Zustand über bei Strychnin, Bruein, Chinidin und Cinchonin, Berberin (orange), Papaverin und Narcein.

14) **Gerbsäure**[1]) giebt mit den meisten Alkaloiden farblose oder gelbliche Niederschläge, die aber deshalb sehon wenig eharakteristisch sind, weil das Reagens auch mit anderen nieht alkaloidischen und nieht giftigen Stoffen solche Niedersehläge liefert. Dagegen hat man diese Substanz gebraucht, um Alkaloide aus Gemischen mit anderen Stoffen zu präcipitiren. Man wendet zu diesem Zweck vortheilhaft neutrale oder doch nieht zu stark saure wässrige Lösungen an. Der Niederschlag wird filtrirt, noch feucht mit Bleioxydhydrat gemengt, das Gemenge ausgetrocknet und der Rückstand mit Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel ausgezogen, die Lösung des Alkaloides später weiter verarbeitet. Für einzelne hiehergehörige Stoffe kann in der That diese Methode Aufmerksamkeit beanspruehen.

Tanninlösung fällt aus Solutionen, deren Coneentration 1:3000 ist, bei Strychnin und Bruein starken weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Curarin gelblichen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Chinin, Chinidin und Cinchonin gelbweissliche Niederschläge, in Salzsäure beim Erwärmen löslich. Letztere Lösung wird erkaltet wieder trübe. Caffein allmählig geringe Trübung. Verhalten in der Wärme wie bei den vorigen. Theobromin nach 24 Stunden geringe Trübung, durch Salzsäure verschwindend. Berberin geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure viel stärker wird, beim Kochen schwindet, aber nach dem Erkalten wiederkehrt. Atropin starken weissen Niederschlag, in Salzsäure leicht löslich. Physostigmin röthlichen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Aconitin vorübergehende Trübung, später wiederkehrend, Salzsäure verstärkt dieselbe in der Kälte, beim Erwärmen löst sie den Niederschlag, der aber beim Erkalten wiederkehrt. Veratrin giebt nach 24 Stunden Flocken, die in Salzsäure beim Kochen löslich sind, erkaltet wiederkehren. Morphin erst nach längerer Zeit geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich, auch in der Kälte, schwindet. Narkotin wie Aconitin. Kodein starke weisse Trübung, mit Salzsäure in der Kälte, sehwindend. Papaverin und Thebain gelblicher Niederschlag, Salzsäure löst in der Wärme, in der Kälte kehrt der Niederschlag wieder. Narcein weisse Trübung. Nicotin und Coniin verhält sich wie Chinin. Colchicin giebt allmählig sehr geringe Trübung auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte schwindend. Delphinin starke weisse Trübung, beim Kochen mit Salzsäure theilweise schwindend. Solanin erst nach 24 Stunden geringe Floeken, die auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend reichlicher werden, sich in der Wärme lösen, in der Kälte wiederkehren. (Digitalin bleibt klar. Verhalten gegen Salzsäure wie beim Solanin.) Bebeerin wie Chinin.

15) **Jod-Jodkaliumlösung und Jodtinctur** liefern meistens braune Niederschläge[2]). Mit gleichen Mengen neutraler wässriger Lösung von gleieher Concentration wie oben erhielt ich folgende Resultate:

---

[1]) Am besten als frisch bereitete wässrige Lösung von Tannin, nicht als Tinctura gallarum angewendet.

[2]) Wenn auch R. Wagner diesen Weg empfohlen (Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch. B. 4. p. 387), um Alkaloide aus Gemischen abzuscheiden, so möchte ich denselben doch nur in seltenen Fällen einschlagen und zwar namentlich nur dort, wo ich sicher sein kann, dass durch das Jod keine tiefergehende Zersetzung des Alkaloides zu befürchten ist.

Strychnin, Bruein, Chinidin, Cinchonin (siehe auch §. 311), Berberiu, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Coniin, Colchicin, Delphinin, Bebeerin geben kermesfarbigen Niedersehlag. Chinin, Atropin, Nicotin, rothbraunen Niedersehlag. (Völlig reines Nicotin anfangs gelben, der auf Zusatz von mehr Jodlösung kermesfarben wird.) Caffein schmutzig dunkelbraunen; Narcein anfangs braunen Niedersehlag, der bald heller und krystalliniseh wird. Theobromin (saure Lösung) sehr geringe Trübung. (Digitalin bald sehwindende Trübung.) Solanin (saure Lösung) keinen Niedersehlag (vergl. übrigens §. 394).

Die Niedersehläge sind in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich.

Alkoholisehe Lösung von Alkaloiden wird durch Jodtinktur selten verändert, nur für Berberin ist dieses Reagens von besonderer Wichtigkeit. Dasselbe giebt in gleicher Menge wie bei obigem Versuch, aber in alkoholiseher Lösung angewendet, mit Jodtinktur sogleich gelbbraunen krystallinischen Niedersehlag. Versetzt man die alkoholisehe Lösung statt mit Jodtinktur mit wässriger Jod-Jodkaliumsolution, so entsteht ein krystalliniseher Niedersehlag, der, wenn das Reagens in kleiner Menge angewendet wurde, meist haarförmig grüne Krystalle darbietet, wenn ein Uebersehuss benutzt war, gelbbraune (Jodberberinjodid und Bijodberberiujodid). Der grüne Niedersehlag zeigt, im polarisirten Liehte betraehtet, ähnliehe Erscheinungen als das grüne Hydroehinon[1]). Von den übrigen Alkaloiden giebt Delphinin sogleich amorphen Niedersehlag. Brucin und Papaverin werden ganz allmählig braun krystalliniseh gefällt.

Will man die Alkaloide wieder gewinnen, so muss der Niedersehlag dureh eine Basis z. B. Kali zersetzt werden, doch kommen leicht seeundäre Zersetzungen vor.

16) **Concentrirte reine Schwefelsäure**[2]) löst eine Anzahl von Alkaloiden zu charakteristisch gefärbter Flüssigkeit, eine noeh grössere Anzahl solcher erleidet derartige Veränderungen durch Schwefelsäure, der man einen geringen Zusatz von Salpetersäure gemacht hat (Erdmann). Unter den Alkaloiden, welehe von reiner Schwefelsäure allein verändert werden, sind zu nennen: Veratrin und Curarin, Piperin (William A. Guy[3]), Delphinin, Sanguinarin.

Auch eoncentrirte Salpetersäure allein giebt mit einer nieht geringen Anzahl von Alkaloiden Färbungen. Sie färbt naeh Guy Kodein, Narkotin, Papaverin, Chinin, (Cubebin), Strychnin, Bruein, Piperin und Morphin, naeh Hesse Porphyrin (tief blutroth).

Ieh will die Reactionen, welche ieh mit einer Anzahl von Alkaloiden erhalten habe, in folgendem zusammenstellen und es dem Leser überlassen, dieselben mit den von Guy, Erdmann u. A. erhaltenen Resultaten zu vergleichen.

a) Concentrirte Sehwefelsäure, so rein als ieh sie mir darstellen konnte (0,25 CC.) gab mit 2 Milligr. Alkaloid, welches durch Verdunsten[4]) einer geeigneten Lösung auf einem Uhrgläschen ausgesehieden war, bei gewöhnlieher Temperatur folgende Reactionen: Strychnin blieb ungefärbt auch naeh 24 Stunden. Brucin sehr blassrosa[5]). Curarin schön roth, später mehr violett-

---

[1]) Vergl. Fresenius Zeitsch. f. anal. Chemie Jg. 2. pag. 79.

[2]) Man muss hier durchaus einen Unterschied machen zwisehen den Reactionen der möglichst reinen Säure nnd derjenigen, die wie z. B. das Acidum sulfuricum rectificat. der Pharmacopöen noch kleinen Rückhalt an Oxydationsstufen des Stickstoff zeigt. Manche der Farbenreactionen, welche für Alkaloide beschrieben worden, können in der That nicht beobachtet werden, wenn die Schwefelsäure ganz rein ist.

[3]) Pharmaceut. Journal B. 2. p. 558 u. 602 und B. 3. p. 11 u. 112. Vergl. auch Fresenius, Zeitsehr. f. anal. Chem., B. 1. p. 92.

[4]) Die Verdunstung der Lösuug fand bei gewöhnlieher Temperatur statt unter grossen Glasglocken, so dass kein Staub in die Schale gelangen konnte. Auch später wurde die mit Säuren behandelte Masse unter Glasglocken anfbewahrt.

[5]) Ich glaube, dass auch diese geringe Färbung noch von einer Spur Salpetersäure herrührte,

roth, nach 5—6 Stunden blasser. Chinin auch nach 24 Stunden ganz ungefärbt. Chinidin wird wenig hellgelb. Cinchonin, Caffein und Theobromin bleiben auch nach 24 Stunden ungefärbt. Emetin löst sich mit hellgelber Farbe, wird bald dunkelbraun, nach 20 Stunden schmutzig grünbraun. (Cubebin, die Krystalle färben sich schieferblau, die Säure nimmt carmoisinrothe Farbe an, die noch nach 24 Stunden vorhanden.) Berberin löst sich schmutzig olivengrün, die Lösung wird nach 15—20 Stunden heller. Atropin bleibt farblos, eine nach 15 Stunden eingetretene sehr geringe röthliche Färbung dürfte vielleicht auf Kosten einer Verunreinigung geschrieben werden. Aconitin hellgelbbraun, nach 24 Stunden rehbraun. Veratrin löst sich mit schön gelber Farbe, wird nach etwa 5 Minuten schön orange, dann blutroth, endlich nach etwa ½ Stunde prachtvoll carminroth. Die Färbung hält sich lange. Morphin bleibt auch nach 15—20 Stunden ungefärbt. Narkotin bleibt anfangs unverändert, wird nach einigen Minuten hellgelb, nach 10 Minuten röthlich gelb, nach 15 Stunden hat es helle Himbeerfarbe, die im Verlauf einiger Tage an Intensität zunimmt. Andere Sorten sollen sich sogleich blauviolett färben und später orange werden (ob dieselben nicht mit Papaverin verunreinigt waren?). Kodein bleibt nach 20 Stunden ungefärbt, nach 8 Tagen hat es eine blaue Farbe angenommen. Papaverin wird tief violettblau, löst sich zu schön violetter Flüssigkeit und entfärbt sich erst sehr langsam. Thebain sofort schön blutroth, nach einiger Zeit mehr gelbroth. Eine andere Sorte färbt sich mit Schwefelsäure braun und wird rein gelb gelöst. Narcein sofort braun, löst sich zu hellgelber Lösung. In einer anderen Probe sah ich früher sofort blutrothe Färbung eintreten. Ich muss jetzt vermuthen, dass letztere Sorte verunreinigt gewesen (etwa mit Rhoeadin?). Nicotin, Coniin bleiben ganz ungefärbt. Colchicin wird intensiv gelb, die Färbung hält sich längere Zeit. Delphinin wird hellbraun und bleibt so noch nach 18 Stunden. Solanin hellröthlich gelb, nach 20 Stunden hellbraun. (Digitalin wird langsam umbrafarben, später röthlichbraun, nach einigen Stunden dunkler, endlich nach 15 Stunden dunkelkirschroth.) Bebeerin schmutzig olivengrün, nach 15—20 Stunden heller. Chelidonin löst sich farblos. Uebrigens ist zu bemerken, dass auch manche nicht alkaloidische Stoffe, namentlich Glycoside, mit concentrirter Schwefelsäure solche Farbenreactionen liefern. So wird z. B. ausser dem Cubebin und Digitalin, deren Verhalten bereits beschrieben worden, Salicin, Populin und Phloridzin allmählig mit rein rother Farbe, Senegin, Smilacin, Hesperin, Limonin mit mehr gelbrother Farbe gelöst, Syringin und Ligustrin mit violettrother Farbe (Ueber Colocynthin, Elaterin, Crocin, Convolvulin, Jalapin vergl. §. 273). Diese Reactionen sind schon deshalb nicht zu unterschätzen, als durch die Abscheidungsmethoden, welche wir für die Aufsuchung der Alkaloide benutzen, auch einzelne von letzteren Stoffen isolirt werden können (Colocynthin und Elaterin siehe l. c. — Salicin geht aus saurer und alkalischer Lösung, ebenso wie Theobromin in Amylalkohol über, Syringin aus saurer und alkalischer Lösung in Amylalkohol und Chloroform etc. Syringin wird durch concentrirte Salzsäure schön carminroth gelöst, die Lösung entfärbt sich beim Kochen). Hier sind noch weitere Versuche nothwendig, von denen einzelne bereits jetzt in meinem Laboratorium in Angriff genommen worden.

b) **Acidum sulfuricum rectificatum**, wie es durch den Handel bezogen werden kann, also mit kleinen Mengen von Salpetersäure (oder salpetriger Säure) verunreinigt, erfuhr in einer parallelen Versuchsreihe mit gleichen Quantitäten wie oben angegeben, bei Strychnin, Brucin, Curarin, Chinin, Chinidin, Cinchonin,

die ich nicht entfernen konnte. Wurde Brucinlösung mit dieser Schwefelsäure in Berührung gebracht (Kersting's Methode der Prüfung auf Salpetersäure), so war die rothe Zone an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten nicht nachweisbar.

Caffein, Theobromin, Piperin, (Cubebin,) Atropin, Veratrin, Papaverin, Nicotin, Coniin, Colchicin, Delphinin, Digitalin, Solanin, Bebeerin, gleiche Veränderungen. Berberin gab anfangs dieselbe Reaction wie mit reiner Schwefelsäure, die später aber in eine dunklere Nüance überging. Aconitin ebenso. Morphin wurde nach 10 Minuten gelblich, nach 10—15 Stunden gelbgrau. Narkotin wurde bald guttigelb, dann roth, endlich nach 15 Stunden rothviolett. Kodein erschien anfangs wie mit reiner Schwefelsäure, später (15 Stunden) blaugrau gefärbt, nach mehreren Tagen rein blau. Thebain wird sofort schön zwiebelroth, nach 15 Stunden schön dunkel guttigelb. Narcein ist von Anfang an dunkler gelb als mit reiner Schwefelsäure. (Digitalin ebenfalls etwas dunkler.)

c) Concentrirte Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure nach Erdmann's Vorschrift[1]) gemischt, gab mit Strychnin, Curarin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffein, Theobromin, Piperin, (Cubebin,) Berberin, Atropin, Veratrin, Narkotin, Kodein (die blaue Färbung trat schneller ein und war lebhafter), Papaverin, Nicotin, Coniin, Colchicin, Delphinin, Solanin, Bebeerin ähnliche Reaetionen als mit der vorigen (resp. reiner Schwefelsäure); bei Brucin war die Färbung, welche die Krystalle annahmen, sofort intensiv roth und gab dasselbe auch eine stärker roth gefärbte Lösung. Emetin wurde schneller gelöst zu braungrüner, dann grün, später orange gefärbter Lösung. Aconitin wurde sofort hellgelbbraun, später wie mit reiner Schwefelsäure. Morphin wurde etwas mehr röthlich, später mussfarben grünlich. Thebain verhielt sich anfangs gleich, wurde aber nach 15—18 Stunden gelbroth. Narcein wurde sofort stark gelb gefärbt, dann braungelb, nach 15—18 Stunden dunkel orange. (Digitalin sofort rothbraun, nach $1^1/_2$ Stunde roth, später dunkler, nach 15 Stunden kirschroth.) Chelidonin löste sich mit grüner Farbe.

d) Von beachtenswerthen Erscheinungen, die beim Erwärmen der Schwefelsäurelösungen einzelner Alkaloide eintreten, will ich folgende nennen. Morphinlösung[2]) auf 150° erhitzt wird hellroth, vorübergehend violett, stärker erhitzt schmutzig grün. Narkotinlösung wird beim Erwärmen orange, dann mehr roth, endlich entstehen blauviolette Streifen, bei beginnendem Verdampfen der Säure ist die ganze Flüssigkeit granatfarben (Husemann). Kodeinlösung, bis 150° erhitzt, wird dunkel braungrün, nach dem Erkalten röthlich, wenn statt reiner Schwefelsäure Erdmann'sche Mischung benutzt wurde, rein blau. Thebainlösung, und Papaverinlösung werden bei 150° heller und bald olivengrün. (Digitalin entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure den charakteristischen Geruch, den man an warmen Digitalisaufgüssen bemerkt.) Aconitin mit mässig verdünnter Schwefelsäure im Uhrgläschen erhitzt, wird, wenn eine gewisse Concentration der Säure erreicht ist, violett gefärbt, doch erlangt man die Reaction besser durch Phosphorsäure (vergl. §. 343.) Atropin wird erwärmt braun; unterbricht man das Erwärmen, sobald die braune Farbe eingetreten ist und mischt etwas Wasser hinzu, so bemerkt man einen starken Geruch nach den Blüthen von Prunus Padus (vergl. §. 334). Ueber Solanin vergl. die in §. 394 beschriebene Reaction.

e) Concentrirte Schwefelsäure, die in jedem CC. ein Milligramm molybdänsaures Natron enthält, wurde von Fröhde[3]) als Reagens auf Morphin empfohlen, ich beobachtete mit anderen Alkaloiden folgende Resultate. Strychnin löst sich farblos, Brucin roth, die Lösung wird bald gelb, nach 24 Stunden farblos. Chinin, die Krystalle werden sehr bald grünlich, lösen

[1]) Erdmann hat Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 120, p. 188 folgende Mischung in Vorschlag gebracht, die ich in Zukunft als „Erdmann's Alkaloidreagens" bezeichnen will. 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. worden in 100 CC. Wasser gelöst, von letzterer Lösung 10 Tropfen zu 20 Gramm reiner concentrirter Schwefelsäure gesetzt.

[2]) Vergl. Husemann Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 127, pag. 305 u. Dragendorff in Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 459.

[3]) Arch. f. Pharm. B. 176, p. 54.

sich farblos, die Flüssigkeit wird nach einer Stunde grünlich und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Chinidin ebenso. Cinchonin, Caffein, Theobromin wie Strychnin. Piperin wird schnell gelb, bald braun, fast schwarz, nach 24 Stunden ist eine bräunliche Flüssigkeit vorhanden, in der schwarze Flocken schwimmen. Berberin wird bald braungrün, nach ½ Stunde braun, nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit braun mit flockigem Sediment. Atropin wie Strychnin. Aconitin löst sich gelbbraun, wird später farblos. Veratrin löst sich guttigelb, wird bald kirschroth und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Morphin löst sich sogleich prachtvoll violett, die Flüssigkeit wird bald grün, dann braungrün, dann gelb, nach 24 Stunden ist sie blauviolett. Narkotin sogleich grün, schnell braungrün, dann gelb, endlich röthlich. Kodein löst sich schmutzig grün, wird bald prachtvoll königsblau, bleibt so einige Zeit hindurch, ist nach 24 Stunden blassgelblich. Papaverin sogleich prachtvoll violett, bald blau, dann gelblich, nach 24 Stunden farblos. Thebain löst sich orangegelb, wird nach 24 Stunden fast farblos. Narcein gelbbraun, dann gelblich, endlich farblos. Nicotin gelblich, nach 24 Stunden röthlich. Coniin hellgelblich. Colchicin gelb, später gelbgrünlich, nach 24 Stunden gelb. Solanin rein kirschroth, bald in rothbraun, später in gelb übergehend, nach 24 Stunden grüngelb mit schwarzen Flocken. (Digitalin dunkelorange, schnell kirschroth, nach ½ Stunde braunschwarz, nach 24 Stunden grüngelb mit schwarzen Flocken). Delphinin rein rothbraun, später schmutzig braun. Bebeerin bald braungrün, nach ½ Stunde heller, nach 24 Stunden gelblich. Durch das Fröhde'sche Reagens werden nach meiner Erfahrung auch manche Glycoside in sehr charakteristischer Weise gefärbt, so z. B. das Salicin prachtvoll violett; die später in dunkel kirschroth übergehende Färbung ist sehr haltbar und dadurch von der des Morphins verschieden. Colocynthin nimmt auf etwa ½ Stunde ein lebhaftes kirschroth an und wird später nussfarben. Phloridzin wird sogleich rein königsblau und bleibt so während einiger Minuten. Ononin wird rein roth und hält sich einige Zeit in dieser Farbe. Elaterin wird gelb gelöst, Populin violett, Syringin blutroth, allmählig mehr violettroth.

f) Wird ein gleiches Quantum der Alkaloide, als zu den oben beschriebenen Versuchen benutzt worden, mit 8—10 Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew.[1]) übergossen, so bemerkt man folgende Reactionen. Strychnin löst sich gelblich, die Lösung wird später dunkelgelb. Brucin wird sofort blutroth, löst sich, die Lösung wird nach wenig Augenblicken orange. Curarin wird purpurfarben. Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffein und Theobromin lösen sich farblos. Emetin orange, später heller. Piperin wird orange, löst sich langsam, die Lösung wird später gelbgrün. (Cubebin löst sich mit gelber Farbe.) Berberin löst sich dunkelbraunroth. Atropin, die Krystalle werden braun, lösen sich aber farblos. Aconitin und Veratrin lösen sich mit kaum gelblicher Farbe und werden auch nicht dunkler. Morphin löst sich leicht mit orange Farbe, die Lösung wird später hellgelb. Narkotin löst sich gelb, wird später fast farblos. Kodein löst sich gelb. Papaverin ebenso, wird aber dunkler orange. Thebain und Narcein wie Kodein. Nicotin löst sich kaum gelb; nimmt man grössere Mengen des Alkaloides (etwa ½ Tropfen), so wird eine violettrothe, bald mehr blutrothe und endlich farblos werdende Lösung erhalten. Coniin löst sich farblos in grösseren Mengen gelb, später farblos werdend. Rauchende Salpetersäure färbt bläulich, später orange. Colchicin wird sogleich schön violett, dann braun, endlich gelb. Rauchende Salpetersäure färbt violett bis indigoblau. Verdünnt man die braune Lösung mit Wasser, so wird sie hellgelb, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge nach Kubel orangegelb. Solanin,

[1]) Es muss genau die Concentration der Säure beobachtet werden, da Säuren von grösserem oder geringerem Wassergehalte abweichende Resultate liefern.

die anfangs farblose Lösung wird später am Rande schön blau. (Digitalin blassbraune Lösung.) Delphinin wird kaum gelblich, Bebeerin braun.

Im Ganzen sind diese Reactionen von geringer Bedeutung. Auch beim Brucin, Colchicin etc. wird die charakteristische Färbung weit schöner erhalten, wenn man zu einer Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure mit einem spitz ausgezogenen Glasstabe eine kleine Menge Salpetersäure bringt.

g) Eine gleiche Menge Alkaloid, wie zu den obigen Versuchen gedient hatte, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach 15—18 Stunden[1]) mit einer kleinen Menge concentrirter Salpetersäure behandelt giebt folgende Reactionen[2]). Strychnin bleibt unverändert. Brucin wird rosa, dann schnell orange, später gelb. Schon der Dampf von concentrirter Salpetersäure giebt die Reaction, wenn man denselben auf das Uhrgläschen gelangen lässt[3]). Führt man den Versuch so aus, so kann man die rothe Färbung häufiger aufs Neue hervorrufen. Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffein, Theobromin bleiben unverändert. Piperin, die grünbraune Lösung wird schnell rothbraun. (Cubebin, die violette Lösung wird langsam umbrafarben.) Berberin, die olivengrüne Lösung wird dunkel braunorange. Atropin bleibt unverändert. Aconitin, die rothbraune Lösung wird hellgelb. Veratrin, die dunkel kirschrothe Lösung wird rein hell kirschroth. Morphin, die röthliche Lösung wird schön blauviolett, schnell blutroth und dann tief orange. Auch eine Morphinlösung in Schwefelsäure, die man bis fast 150° erhitzt oder ½ Stunde lang nur auf 100° erhalten hat, wird nach dem Erkalten durch die geringste Menge Salpetersäure in ähnlicher Weise verändert. Für Morphium ist verdünnte Salpetersäure der concentrirten vorzuziehen, noch besser wendet man ein paar Körnchen gepulverten Salpeters an. Auch unterchlorigsaure und chlorsaure Salze, sowie Chlorwasser wirken der Salpetersäure ähnlich. Eisenchlorid färbt die auf 150° erwärmt gewesene Lösung vorübergehend dunkelroth, dann violett, endlich schmutziggrün. Narkotin, (am Besten die vorübergehend auf 150° erwärmte und wiedererkaltete Lösung), die rothe Färbung geht sogleich in braun über und wird dann heller gelb, endlich gelbröthlich. Mit unterchlorigsaurem Natron wird es carmoisin, mit Eisenchlorid violett, dann dauernd kirschroth. Kodein, die bläuliche Lösung wird kirschroth, dann blutroth, dann orange; die auf 150° erwärmte Lösung nach dem Erkalten mit Salpetersäure gemengt, blutroth. Papaverin, die violette Lösung wird während eines Momentes lebhaft violett, dann orange, endlich schmutzig gelb. Thebain, die gelbe Lösung wird orange, bald hellgelb. Eisenchlorid verändert nicht. Narcein, die gelbe Lösung wird vorübergehend violett, dann schnell rosa, nach kurzer Zeit farblos[4]). Bei einer andren Probe wurde die dunkelorange Lösung in derselben Schattirung dunkler, später braungelb, auf 150° erhitzte Lösung der letztbezeichneten Probe hellrothbraun. Nicotin, Coniin bleiben unverändert. Colchicin, die gelbe Lösung wird schön violettroth, später nussfarben. Solanin, (Digitalin) die Lösung wird blassgelb. Delphinin wird heller, Bebeerin nicht weiter verändert.

---

[1]) Frisch bereitete Lösungen geben andere Reactionen. Beim Morphin und Narkotin treten die Reactionen auch ein, wenn man mit der Schwefelsäure auf 150° erwärmt hat und die erkaltete Lösung mit Salpetersäure zusammenbringt.

[2]) Man lasse stets zuerst die Säure an einer Seite von der Wandung des Uhrgläschens aus in die Flüssigkeit treten, man kann so schnell vorübergehende Farbenübergänge besser verfolgen. Erst wenn man die möglichst starke Reaction haben will, rühre man die Flüssigkeit mit dem in Salpetersäure getauchten Glasstabe um. — Auch dadurch kann man die Reaction oft recht hübsch erlangen, dass man die Lösung des betreffenden Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure auf gepulverten Salpeter tröpfelt. Vergl. Morphinreactionen von Fröhde, Arch. f. Pharm. B. 176, p. 54.

[3]) Man nähert einem mit concentrirter Säure befeuchteten Glasstabe und bläst den Dampf der Säure auf das Schälchen.

[4]) Bei derselben Sorte Narcein trat diese Reaction auch in frisch bereiteter Schwefelsäurelösung ein.

Auch durch concentrirte Salpetersäure werden einige stickstofffreie Glycoside in charakteristischer Weise verändert. So löst sich z. B. Syringin und Ligustrin nach Kromayer in derselben mit blauer Farbe.

h) Für Digitalin ist es charakteristisch, dass die schwefelsaure Lösung, wenn sie unter einer Glasglocke mit Bromdämpfen zusammenkommt, schön violettroth wird. Das Verhalten der übrigen alkaloidischen Stoffe unter denselben Umständen ist folgendes: Strychnin und Brucin wird am Rande braun, nach 24 Stunden gelbbraun, Chinin und Cinchonin am Rande gelblich, Caffein am Rande orange. Theobromin bleibt unverändert. Berberin, Atropin werden am Rande schön gelb, Aconitin allmählig rothbraun, nach 24 Stunden braun. Veratrin hält sich prachtvoll kirschroth bis violett selbst 24 Stunden lang. Morphin wird bald entfärbt, Narkotin allmählig bräunlich, dann kirschroth, Kodein farblos, nach 24 Stunden blau. Papaverin wird entfärbt, am Rande später bräunlich, Thebain blutroth, später orange, Nareein, Nicotin, Coniin farblos, Colchicin braun, am Rande orange, Solanin braun, Digitalin violett. Delphinin färbt sich hell blutroth, später braun, Bebeerin schmutzig roth und bleibt so in den ersten 24 Stunden.

Sehr viel schöner tritt, worauf Otto aufmerksam gemacht hat, die Färbung ein, wenn man zu der Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure allmählig Bromwasser bringt. Die Lösung des Digitalins wird so schön hellpurpurn und erst allmählig innerhalb eines Tages wieder entfärbt. Beim Veratrin tritt in der frisch bereiteten Lösung nach Zusatz (tropfenweise) von etwa gleichem Volum Bromwasser die Purpurfarbe sofort ein. Beim Solanin und Kodein sieht man, ebenfalls nach Zusatz eines gleichen Volum Bromwassers rothe Streifungen auftreten, die Flüssigkeit bleibt längere Zeit röthlich und die des Solanin trübt sich später durch abgeschiedene braune Flocken. Delphinin giebt rothe Mischung, die schnell abblasst, Brucin zeigt ähnliche Reaction wie mit Salpetersäure. Aconitin, Colchicin, Narkotin, Morphin, Thebain zeigen keine auffälligen Erscheinungen. Papaverin- und Nareeinlösung in Schwefelsäure entfärben sich auf Zusatz von Bromwasser. Physostigmin in Schwefelsäure gelöst nimmt mit Bromwasser rothbraune sehr beständige Färbung an. Wird umgekehrt die schwefelsaure Lösung tropfenweise in Bromwasser gebracht, so entsteht ein rein gelber Niederschlag.

i) Einige der 15—18 Stunden aufbewahrten Lösungen der Alkaloide in concentrirter Schwefelsäure (vergl. sub a) werden beim Mischen mit Wasser (4 Volumina) in bemerkenswerther Weise verändert.

Ich will hier folgende Reactionen nennen.

Farblos werden die Lösungen des (Cubebin), Aconitin, Kodein, Papaverin, Thebain. Piperinlösung wird braun. Berberinlösung setzt gelbe Flocken ab. Morphinlösung wird hellbraun, Narkotinlösung hell rothbraun, Narceinlösung schmutzig hellkirschroth, Delphininlösung schmutzig hellrosa.

Unverändert bleibt die Färbung einer Brucin- und Colchicinlösung.

Diese wässrigen Flüssigkeiten werden, mit Ammoniak neutralisirt, bei Brucin roth, übersättigt rothgelb. Piperin setzt braune Flocken ab. Berberin ebenso, letztere lösen sich im Ueberschuss. Aconitin wird farblos. Veratrin setzt braune Flocken ab, die sich im Ueberschuss gelb lösen. Morphin wird braun, übersättigt gelb. Narkotin wie Berberin. Thebain wird trübe, übersättigt gelb. Nareein giebt gelbbraune Flocken, die sich im Ueberschuss gelb lösen. Colchicin wird braun, übersättigt rothbraun. Solanin, Delphinin farblos.

Bereits aus dem im vorigen Paragraphen hinsichtlich der Abscheidung der Alkaloide Gesagten geht hervor, wie verschiedenartig das Verhalten der freien Alkaloide gegen Lösungsmittel ist und wie vielfach man Gebrauch von dieser Eigenthümlichkeit machen kann, wenn es sich um eine Trennung mehrerer verschiedener Alkaloide handelt. Ich will hier hervorheben, dass auch dann noch,

wenn mehrere dieser Stoffe gemeinschaftlich abgeschieden wären, eine solche Trennung möglich ist. Denken wir uns z. B. den Fall, dass bei Umgehung des Benzins durch Amylalkohol gemeinschaftlich Strychnin und Morphin isolirt wären, so würde man aus der Mischung das erstere durch erwärmtes Benzin extrahiren können. Hätte man ein Gemenge von Strychnin und Brucin isolirt, so müsste man letzteres fast vollständig durch absoluten Alkohol ausziehen können, aus Gemengen von Cinchonin und Chinin das letztere durch Aether. Aus einem Gemenge von Morphin und Narcein würde Wasser das letztere fortnehmen, aus einer Mischung von Narkotin, Kodein, Papaverin und Thebain kann Kodein durch kalten Amylalkohol, die beiden letztgenannten durch schwach essigsaures Wasser (auf 10 CC. nicht mehr als 15—20 Tropfen Essigsäure) ausgezogen werden, während Narkotin nicht afficirt wird.

Sehr wichtig ist auch das Verhalten der aus Lösungen ihrer Salze durch stärkere basische Stoffe in Freiheit gesetzten Alkaloide gegen einen Ueberschuss der basischen Substanz. Manche Alkaloide, die in Wasser schwer löslich sind, werden Anfangs durch stärkere Basen aus ihren Lösungen gefällt, um dann später durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst zu werden. So fällen z. B. Kali- und Natronlauge das Morphin aus den Lösungen seiner Salze, lösen es aber, im Ueberschuss angewendet, wieder vollständig auf. Ebenso verhält sich Ammoniak gegen Morphin; die Lösung in letzterem Reagens dunstet beim Stehen Ammoniak ab und es fällt dann wieder ein Theil des Alkaloides krystallinisch aus. Vollständig wird durch Kalilauge aus Lösungen z. B. Narkotin präcipitirt. Eine Anzahl von Alkaloiden wird aus den sauren Lösungen auch durch saure kohlensaure Alkalien gefällt (Narkotin etc.) andere bleiben bei Anwendung dieser Substanzen in Lösung (z. B. Strychnin), offenbar, weil ein lösliches neutrales oder saures kohlensaures Salz entsteht. Meistens wird die Lösung des Carbonates durch längeres Erwärmen zersetzt, so dass sich dann das Alkaloid allmählig abscheidet. Janssens hat hierauf für Strychnin eine Nachweisungsmethode basirt (vergl. später).

Fresenius hat auf Grundlage des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Alkaloide (und des Salicins) gegen Fällungsmittel einen systematischen Gang zur Auffindung derselben aufgestellt, hinsichtlich dessen ich auf das Original[1]) verweise.

Auch Kletzinsky[2]) hat eine derartige Anleitung gegeben, mit der ich mich aber aus verschiedenen Gründen nicht ganz einverstanden erklären kann.

Mehrfach ist man bemüht gewesen, physikalische Eigenthümlichkeiten der Alkaloide für die Diagnose derselben zu verwerthen. So hat z. B. Bouchardat bereits vor Jahren auf das verschiedene Verhalten der Alkaloide gegen das polarisirte Licht aufmerksam gemacht (Annal. de Phys. et de Chim. 3. Sér. Tome 9. p. 213). Indessen müssen wir zugestehen, dass bei den kleinen Mengen dieser Gifte, welche wir meistens bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zur Verfügung haben, es wohl schwer fallen dürfte, einen Weg zu finden, auf dem man aus jenen Lichtreactionen Vortheil schöpfen könnte. Auch die neuste Arbeit über diesen Gegenstand von Buignet[3]) liefert für unseren Zweck wenig Brauchbares. Mehr Erfolg darf man sich für die Zukunft von der Untersuchung einzelner Alkaloidniederschläge im polarisirten Lichte versprechen, eine Ansicht, die ich mit Helwig theile.

Die Fluorescenz der Lösungen ist bei zu wenig Alkaloiden vorhanden, als dass diese von allgemeinerer Bedeutung sein könnte. Sie kann benutzt werden, um z. B. Chinin und Chinidin von Cinchonin zu unterscheiden. Sehr auffällig soll sie in den Lösungen von Hesse's Chlorogenin sein.

[1]) Vergl. Anleit. zur qualit. Analyse. 12. Aufl. 1866.
[2]) Mittheil. v. d. Geb. der rein u. angew. Chemie. Wien 1865.
[3]) Journal de Pharm. et de Chim. T. 20. p. 252.

Dagegen hat neuerdings Helwig (a. a. O.) auf die Sublimirbarkeit vieler Alkaloide hingewiesen und die Formen des Sublimates beschrieben, auch die mikroskopischen Abbildungen einzelner Alkaloidverbindungen gegeben.

Wenn wir auch zugestehen müssen, dass, so wie Helwig seine Versuche angestellt hat, die Resultate nicht durchgängig befriedigen können, so müssen wir doch andererseits erkennen, dass hier eine Bahn eröffnet, von deren weiterer Verfolgung für die gerichtliche Chemie wesentliche Vortheile zu erwarten sind. Helwig macht über die Sublimirbarkeit folgender Alkaloide Mittheilungen.

Sublimirt wurden von ihm Veratrin und Solanin, Morphin, Strychnin und Brucin, Atropin, Aconitin und Digitalin. Von den Sublimaten sind die der beiden ersteren von Anfang an krystallinisch, die von Morphin, Strychnin und Brucin körnig, die der letzten drei werden in Tropfenform erhalten. Durch Berührung mit Wasser werden die Sublimate von Morphin, Strychnin und Atropin krystallinisch, durch Berührung mit Aetzammoniak die des Morphins und Strychnins. Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure wandeln Morphin- und Strychninsublimat sofort, das Sublimat des Brucin, Atropin, Aconitin, Solanin, Digitalin nach einiger Zeit in krystallinische Salze um, verdünnte Chromsäurelösung dasjenige des Strychnins und Brucins (nach meinen Erfahrungen auch Narcein). Schon früher wurden Caffein, Theobromin, Cinchonin u. a. als sublimirbar erkannt.

Es ist hier endlich auch noch auf die Krystallisationsverhältnisse der Alkaloide aufmerksam zu machen. Eine nicht geringe Menge derselben ist durch grosse Neigung zum Krystallisiren ausgezeichnet. Die Krystallform zeigt allerdings, je nach den Bedingungen unter denen die Abscheidung des Alkaloides erfolgte, mitunter Verschiedenheiten, es influirt z. B. die Beschaffenheit des Lösungsmittels auf die Form etc. Gerade diese Erfahrungen tragen dazu bei, die Erkennung des einen oder anderen Alkaloides zu erleichtern, wofür wir in den folgenden Bemerkungen bald Beispiele auffinden werden. Es ist das Verdienst Helwigs auch auf diese Verhältnisse nachdrücklich aufmerksam gemacht zu haben [1]).

§. 287. Kehren wir jetzt zu dem im §. 285 begonnenen Thema zurück und versuchen wir, auf Grundlage der vorgeführten Thatsachen einen Gang zur Erkennung der Alkaloide zu construiren. Es sei dabei ausdrücklich gesagt, dass man nur dann Veranlassung haben kann, diesen Gang vollständig durchzumachen, wenn man kein bestimmtes Alkaloid besonders zu berücksichtigen hat. Specielle auf nur ein oder einige Alkaloide gerichtete Abscheidungsmethoden sind später in den betreffenden Abschnitten einzusehen.

I. Man extrahirt, wie oben beschrieben, das Object mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei einer Temperatur von 40°—50° und zwar 2—3mal, colirt jeden Auszug nach einigen Stunden, presst gut aus und vereinigt später die Auszüge. Diese Behandlung wird, falls der bezeichnete Grad der Acidität eingehalten wurde, für die meisten Alkaloide nicht schädlich sein. Nur Solanin, Colchicin und Digitalin — wenn man auf diese Rücksicht nehmen wollte — könnten allenfalls zerlegt werden. Sind sie zu erwarten, so nehme man lieber Maceration bei gewöhnlicher Temperatur vor. Berberin ist zwar in reinem Wasser leichter löslich als in säurehaltigem, würde indessen bei der beträchtlichen Menge Flüssigkeit, die hier allmählig in Anwendung kommt, vollständig in Lösung gehen. Piperin ist

[1]) Nachdem früher schon Hünefeldt (Chem. d. Rechtspflege, Berlin 1823), Anderson (Pharm. Centralblatt f. 1848, pag. 591), Taylor (On Poisons), Guy (Principles of forensic medicine), Briaud et Chaudé (Médicine legalé, Paris 1858) und Andere das mikroskopische Verhalten der Alkaloide und einzelner ihrer Verbindungen für die gerichtliche Chemie nutzbar zu machen versucht haben.

auch in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich, von ihm könnte ein Theil im unlöslichen Rückstande bleiben, und in diesem später aufgesucht werden.

II. Man verdunstet die Auszüge, nachdem ein Theil der freien Säure durch Magnesia neutralisirt worden bis zu beginnender Syrupconsistenz, mengt den Rückstand mit 3—4fachem Volum Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure, digerirt 2-4 Stunden hindurch bei etwa 30°, lässt stark erkalten und filtrirt die fremden Stoffe, welche sich inzwischen abgeschieden haben, ab. Der Rückstand auf dem Filter wird mit Weingeist von 70 % Tr. ausgewaschen. Auch für diese Digestion gilt in Bezug auf Solanin, Colchicin (und Digitalin) das in I. gesagte.

III. Vom Filtrate wird durch Destillation der Alkohol abgeschieden, der wässrige Rückstand wird in eine hinreichend grosse Flasche gegossen, wenn nöthig mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Er wird, sauer wie er ist, mit frisch rectificirtem Petroleumäther bei einer Temperatur von circa 40° C. digerirt unter häufigem und anhaltendem Umschütteln. Nachdem sich die beiden Flüssigkeiten wieder abgesondert haben, wird der Petroleumäther abgehoben. Letzterer enthält gewisse Verunreinigungen (färbende Stoffe etc.), die vortheilhaft auf diesem Wege fortgeschafft werden. Er kann ausserdem Piperin aufgenommen haben. Dasselbe müsste, wenn es in grösserer Menge vorhanden wäre und nicht zu viel fremde Stoffe anwesend sind, nach dem Verdunsten des Petroleumäthers deutlich krystallinisch hinterbleiben, in Formen, die dem rhombischen Systeme angehören. Concentrirte Schwefelsäure löst zu allmählig schön braun werdender Lösung. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroleumäther, so lange als dieser etwas aufnimmt.

IV. Die wässrige Flüssigkeit wird nun in gleicher Weise bei 40°—50° C. mit Benzin ausgeschüttelt, das abgehobene Benzin verdunstet. Zeigt der Verdunstungsrückstand Anzeichen eines Alkaloides, namentlich von Caffein, so neutralisirt man in der wässrigen Flüssigkeit den grössern Theil der Säure mit Magnesia oder Ammoniak und behandelt die (aber immer noch deutlich sauer reagirende) wässrige Flüssigkeit mehrmals mit neuen Mengen Benzin, bis eine Probe des letztgenommenen Benzinauszuges beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand mehr liefert. Die Benzinauszüge werden vereinigt, einmal durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen [1]) wieder abgetrennt, filtrirt, vom Filtrate der grössere Theil des Benzins abdestillirt, der Rest der Flüssigkeit auf mehrere Uhrgläser vertheilt und verdunstet. Es muss Sorge getragen werden, dass falls durch das Filter ein Tropfen wässriger Flüssigkeit hindurchgegangen sein sollte, dieser nicht mit zur Verdunstung kommt.

[1]) Dieses und die später erhaltenen Waschwässer werden der ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit zugemengt. Erhält dieselbe dadurch allmählig ein zu bedeutendes Volum, so wird sie durch Eindampfen im Wasserbade wieder concentrirt. Sollte ein solches Concentriren nothwendig werden, wenn die Flüssigkeit (später) alkalisch gemacht ist, so muss die alkalische Reaction durch Zusatz von etwas Säure aufgehoben und nachdem die gehörige Concentration erreicht worden, durch Ammoniak wiederhergestellt werden.

Der Verdunstungsrückstand kann enthalten Caffein, Delphinin, Colchicin, (Cubebin), (Digitalin) und Spuren von Veratrin, Physostigmin und Berberin. Von diesen hinterbleibt Caffein deutlich krystallinisch in farblosen seidenglänzenden Nadeln; es wird erkannt an seiner Reaction gegen Chlorwasser und Ammoniak (§. 318). Schwefelsäure färbt es nicht. (Auch Cubebin hinterbleibt in kleinen Krystallen, die an ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure erkannt werden. — Ferner ist nicht zu übersehen Colocynthin, Elaterin, Syringin). Ein gelb gefärbter Rückstand kann auf Colchicin und Berberin deuten. Schwefelsäure löst und färbt Colchicin intensiv und dauernd dunkelgelb, Berberin olivengrün, letztere Lösung wird später heller. Berberin kann, in Alkohol gelöst, durch sein Verhalten gegen Jodlösung vom Colchicin unterschieden werden. Delphinin, Digitalin (Veratrin und Physostigmin) hinterbleiben als amorpher fast farbloser Rückstand. Delphinin färbt sich mit Schwefelsäure hellbraun, Digitalin macht damit innerhalb 15 Stunden eine Anzahl von Farbenübergängen von umbrafarben durch rothbraun zum dunkelkirschroth durch. (Bestätigung durch die Schwefelsäure-Bromreaction.) Veratrin wird durch reine Schwefelsäure gelb, orange, schon innerhalb einer halben Stunde prachtvoll carminroth. Eine Bestätigung für seine Gegenwart kann durch Kochen mit rauchender Salzsäure gewonnen werden (§. 348). Physostigmin bleibt bei Einwirkung von Schwefelsäure farblos. Es kann durch seine Wirkung auf das Katzenauge erkannt werden (§. 352).

V. Die saure wässrige Flüssigkeit wird nur dann in gleicher Weise wie in III. und IV. auch mit Amylalkohol ausgeschüttelt, wenn Anwesenheit von Theobromin erwartet werden kann.

In denselben gehen neben den etwa noch vorhandenen Resten der bereits in III. und IV. genannten Alkaloide (namentlich auch des Veratrins und einem Theil des Berberins) und Spuren von Aconitin und Atropin über und hinterbleiben nach dem Verdunsten ihrer Lösungen krystallinisch:

a) Theobromin (Salicin! —) Man erkennt Theobromin an seiner Chlorwasser-Ammoniakreaction (§. 319) und daran, dass es in concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst wird. War vorher schon Caffein gefunden, so muss man sich überzeugen, ob in der That der gebliebene Rückstand in Benzin unlöslich sei.

b) Narkotin, dasselbe ist in verdünnter Essigsäure (§. 364) schwerlöslich und wird durch seine Reaction beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erkannt (§. 286. 16. d.)

VI. Die saure wässrige Flüssigkeit wird mit Chloroform ausgeschüttelt, jedoch nur dann, wenn man Anwesenheit von Opiumalkaloiden vermuthen kann.

Es wird durch Chloroform aufgenommen: Papaverin, Thebain (langsam) nebst kleinen Mengen von Narcein, Brucin, Physostigmin,

Berberin und — wenn die in V. bezeichnete Behandlung unterblieb — Veratrin und Narkotin.

Von diesen hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Chloroformlösung krystallinisch Papaverin und Brucin. Papaverin kann leicht durch Schwefelsäure erkannt werden (schön blauviolette Färbung), Brucin durch die rothe Färbung, die es dem Erdmann'schen Reagens ertheilt. Amorph hinterbleiben meistens Narkotin, Thebain (Narcein, Veratrin, Physostigmin, Berberin).

Narkotin kann auch hier von den übrigen Alkaloiden durch verdünnte Essigsäure, die dasselbe schwer löst (vergl. §. 364) getrennt werden. Erkennung wie in V. b. Thebain ist durch sein Verhalten gegen kalte Schwefelsäure charakterisirt (siehe §. 286. 16. a). (Veratrin, Physostigmin wie oben.)

VII. Die wässrige Flüssigkeit wird bei etwa 40° mit Petroleumäther überschichtet, mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und sogleich stark geschüttelt. Nachdem der erste Petroleumätherauszug abgehoben worden, wird die Extraction bei derselben Temperatur mehrmals mit neuen Mengen von Petroleumäther wiederholt. Die warm erhaltenen Petroleumätherlösungen werden mit destillirtem Wasser gewaschen, nachdem dasselbe wieder abgetrennt worden, filtrirt und verdunstet. Sollten sie zu stark durch fremde Stoffe gefärbt sein, so kann man die schon früher besprochene Reinigung wieder vornehmen, d. h. Ueberführen aus Petroleumäther in saures Wasser, Uebersättigen und Ausschütteln mit reinem Petroleumäther.

Es gehen so in Petroleumäther über: Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, (Veratrin), Coniin, Nicotin und Papaverin [1]).

A. Von diesen sind flüssig und haben charakteristischen Geruch: Coniin und Nicotin. Sie können durch destillirtes Wasser in Lösung gebracht werden. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Lösung fällt Kaliumkadmiumjodid das Nicotin allmählig krystallinisch (§. 286. 6.), das Coniin amorph.

B. Beim Erkalten der warmen Lösung in Petroleumäther scheidet sich namentlich Chinin und, falls viel Strychnin und Papaverin vorhanden ist, auch ein Theil dieser krystallinisch aus.

C. Beim Verdunsten hinterbleiben krystallinisch der Rest des Chinins, Strychnins und Papaverins; amorph bleiben meistens zurück: Brucin, Emetin, (Veratrin).

Wird der trockne Alkaloidrückstand mit wasserfreiem Aether behandelt, so werden gelöst Chinin, Emetin, Papaverin (Veratrin), (auch Coniin und Nicotin, falls sie nicht vorher durch Wasser entfernt wurden).

Strychnin und Brucin können durch absoluten Alkohol (annähernd) getrennt werden, in welchem Strychnin schwieriger löslich ist. Brucin wird (nach Verdunsten seiner Lösung) durch sein Verhalten gegen

[1]) So lange sie amorph sind, auch kleine Mengen von Chinidin u. Cinchonin

Erdmann'sches Reagens (§. 286. 16. c.) erkannt. Strychnin wird durch Schwefelsäure und chromsaures Kali nachgewiesen. (§. 296).

Chinin, Emetin, Veratrin, Papaverin könnten (nach Verdunsten des Aethers) in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung (die nicht verdünnter als 1:100 sein darf), kalt mit saurem kohlensaurem Natron versetzt werden. Chinin, Papaverin und Emetin würden gefällt (vergl. §. 308, 368 und 329).

Chinin kann man durch sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak constatiren, Emetin durch seine Brechen erregende Wirkung (bei Abwesenheit der Veratrin-Salzsäurereaction), Papaverin durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure (§. 286. 16. a.), Veratrin, nachdem es dem wässrigen Filtrate durch Chloroform entzogen worden und nach Verdunsten des letzteren, durch Kochen mit Salzsäure.

VIII. Die alkalisch reagirende wässrige Flüssigkeit wird bei 40°—50° mit Benzin ausgeschüttelt. (Reinigung der in VII. besprochenen analog.). Dasselbe nimmt jetzt auf: Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin (Rest), Kodein (Rest).

Die Lösung scheidet beim Erkalten krystallinisch ab: Cinchonin, mitunter Atropin und etwas Chinidin.

Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt ausser den genannten auch Kodein (und zwar dieses sehr deutlich) krystallinisch; Aconitin, Hyoscyamin und Physostigmin meistens amorph.

A. Der Verdunstungsrückstand kann mit Aether behandelt werden, welcher alle genannten Alkaloide mit Ausnahme des Cinchonin lösen wird.

B. Der Rückstand der wieder verdunsteten Aetherlösung müsste, in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Ammoniak nicht zu stark übersättigt, abscheiden: Chinidin, Aconitin. Ungefällt bleiben: Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin und Kodein.

Der Niederschlag, welcher Chinidin und Aconitin enthalten kann, wird möglichst schnell abfiltrirt und in verdünnter Salzsäure wieder gelöst. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt allein Chinidin.

Die Lösung des Aconitin wird durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff wieder vom Platinsalz befreiet, alkalisch gemacht, die Alkaloide durch Chloroform wieder ausgeschüttelt. Im Rückstande nach dem Verdunsten der Chloroformlösung kann Aconitin durch Schwefelsäure oder Phosphorsäure (§. 343) dargethan werden.

C. Atropin wird in der Kälte von Benzin schwer, Kodein leicht gelöst [1]). Ersteres wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nicht, letzteres allmählig blau gefärbt. Atropin mit concentrirter Schwefelsäure (§. 286. 16. d.) erwärmt, giebt den schon früher bezeichneten charakteristischen Geruch, Kodein nicht. Atropin (und Hyoscyamin) erweitern die Pupille, Kodein nicht. Ueber Physostigmin siehe in IV.

[1]) Man schüttelt zuvor aus der ammoniakalischen Lösung B aus und untersucht den Verdunstungsrückstand.

IX. Die wässrige Flüssigkeit wird wieder angesäuert, auf cc. 50°—60° erwärmt, mit Amylalkohol überschichtet, und nachdem durch Ammoniak aufs Neue alkalisch gemacht worden, mit Amylalkohol ausgeschüttelt, (Reinigung wie in VII. und VIII.) Durch Ausschütteln mit Amylalkohol bei der angegebenen Temperatur gewinnt man den Rest des Morphins, Solanins und einen Theil des Narceins, letzterer kann durch lauwarmes Wasser gelöst und bis zur Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit aufbewahrt werden (X).

Die Lösung des Solanin in Amylalkohol wird beim Erkalten gelatinös, die des Morphin setzt höchstens Alkaloid krystallinisch ab.

Morphin wird durch Fröhde'sches Reagens (§. 286. 16. e) und die Husemannsche Probe (ibid. g.) erkannt.

Solanin ist durch seine Spaltbarkeit durch Salzsäure und das Verhalten des Spaltungsproduktes gegen Aether (§. 394) charakterisirt, ferner durch sein Verhalten gegen Jodwasser und gegen Schwefelsäure (§. 286. 16. a)

X. In der wässrigen Flüssigkeit können endlich noch vorhanden sein: Curarin, der Rest des Berberins, Narceins (und Digitalins). Man verdunstet diese Flüssigkeit unter Zusatz von Glaspulver bis zur Trockne digerirt den gepulverten Rückstand einen Tag lang mit Alkohol, filtrirt und verdunstet das Filtrat. Ist der Rückstand noch sehr unrein, so kann er in gleicher Weise noch mehrmals aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden.

Berberin hinterbleibt als gelbgefärbter Rückstand und wird durch das Verhalten seiner alkoholischen Lösung gegen Jodsolution erkannt.

Narcein bleibt farblos krystallinisch, es kann durch seine Schwefelsäurereaction (§. 286. 16.) oder das Verhalten seiner wässrigen Lösung gegen Jodsolution (§. 286. 15.) recognoscirt werden.

Curarin bleibt hier meist amorph und wird durch seine Reactionen gegen Schwefelsäure allein und Schwefelsäure-chromsaures Kali (§. 305) constatirt.

§. 288. Hat man bei einer Untersuchung auf Alkaloide ein solches gefunden, so muss als Corpus delicti ein Theil des abgeschiedenen Alkaloides eingereicht werden.

§. 289. Eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Alkaloides, so wünschenswerth sie sein mag, muss für die meisten Fälle unterbleiben, da das zu geringe Quantum dieselbe nicht gestattet, oder weil uns genaue Methoden für solche Bestimmungen meist noch fehlen. Dort, wo von einer quantitativen Bestimmung einigermassen Erfolg zu erwarten ist, werde ich es bei den betreffenden Alkaloiden andeuten und auch auf die Bestimmungsmethoden hinweisen. Ist man sicher, dass man bei der Abscheidung des Alkaloides einer gewogenen Menge des Objectes alle Fehlerquellen möglichst vermieden hat, so wird man natürlich annähernd die Menge des abgeschiedenen Alkaloides durch Wägung feststellen können und das Resultat letzterer im Protokoll anmerken.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigsten alkaloidischen Stoffe[1]).

Die Strychnosalkaloide: Strychnin u. Brucin.

§. 290. Diese Alkaloide sind als vorzüglichst wirksame Principien verschiedener Droguen aus der Familie der Strychneae und einzelner aus denselben dargestellter Präparate erkannt. Unter den dem Publikum besonders leicht zugänglichen Droguen, die sich durch Gehalt an diesen Alkaloiden auszeichnen, sind vor Allen die Samen der Strychnos nux vomica L. (Krähenaugen, nuces vomicae) zu nennen, bei denen der Gehalt an Strychnin und Brucin von mir[2]) zu resp. 1,167 und 1,121 % festgestellt worden. Ferner sind beachtenswerth die Rinde derselben Pflanze (falsche Angusturarinde), in der übrigens neben etwa 2,4 % Brucin nur kleine Mengen von Strychnin vorkommen, die Samen der Strychnos Ignatii Berg (fabae St. Ignatii), in denen ich 1,39 % Alkaloid und zwar zum grössten Theil Strychnin fand, das Holz der Strychnos colubrina L. (lignum colubrinum), die Wurzelrinde der Strychnos Tienté Leschenault und das daraus angefertigte (japanische) Pfeilgift (Upas Tieuté). Auch in anderen Pfeilgiften hat man Strychnin nachgewiesen. Von pharmaceutischen Präparaten, die durch Strychnin- resp. Brucingehalt ihre Wirksamkeit erlangen, sind namentlich die aus den Krähenaugen angefertigten, die Tinctura, das Extractum alkoholicum und aquosum nucum vomicarum zu nennen[3]). Uebrigens sind auch die reinen Alkaloide in der Medicin angewendet und durch den Handel zugänglich, ebenso einzelne ihrer Salze, namentlich das essigsaure, salpetersaure und schwefelsaure Strychnin. Zu technischen Zwecken ist nur das Strychnin benutzt und auch dies nur vorzugsweise als Gift für Ratten, Wölfe etc. Seiner starken Bitterkeit halber, hat man, namentlich in England, versucht, das Strychnin zum Bittermachen dem Biere zuzusetzen und ein solcher Zusatz mag auch noch diesen Augenblick besonders beim Londoner Porter hie und da nachweisbar sein.

Im Ganzen kommen neuerdings nicht selten Vergiftungen mit dem Strychnin vor. Brucin allein ist wohl noch nie in der Praxis, in der Absicht eine Vergiftung auszuführen, benutzt worden. Seiner bei weitem schwächeren Wirkung halber qualificirt es sich schon sehr wenig dazu.

---

[1]) Ich bemerke hier ausdrücklich, dass sich die Reihenfolge, in der ich die Alkaloide abgehandelt habe, nur aus didaktischen Gründen motiviren lässt.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. 4 p. 233.

[3]) Ueber den Gehalt dieser an Alkaloid vergl. Mayer im Chem. Ctrbl. B. 10 p. 320. Einer meiner Schüler, Herr O. Lieth, fand in der hier gebräuchlichen Tinctur 0,122 % Strychnin und 0,09 % Brucin, in der Tinctura Angusturae spuriae gegen 0,4 % Alkaloid (etwa 1/8 davon Strychnin). Ein anderer meiner Schüler, Herr E. Blossfeld, fand im Extractum nucum vomicarum spirituosum 6,4 % Strychnin und 0,9 % Brucin, im Extractum n. v. aquosum 4,3 % Alkaloide.

Wenn Desnoix [1]) in den Krähenaugen noch ein drittes Alkaloid, das Igasurin aufgefunden, und wenn Schützenberger [2]) das Brucin in 9, das Strychnin in 3 verschiedene Alkaloide gespalten hat [3]), so glaube ich, hier um so weniger auf diese Angaben eingehen zu können, als die verschiedenen Modificationen des Brucins und Strychnins, in den wichtigeren Reactionen mit den känflichen Alkaloiden übereinstimmen.

§. 291. Das Strychnin kann als ein der furchtbarsten Gifte bezeichnet werden, welche wir kennen. Schon sehr kleine Dosen desselben reichen hin, um in kurzer Zeit den Tod herbeizuführen, gleichgültig ob sie vom Darm aus wirken oder ob sie ins Unterhautzellgewebe oder ins Blut injicirt waren. Ueber die Art der Wirkung ist wenig Positives bekannt. Dass vom Darm aus ein sehr schneller Uebergang des Giftes anzunehmen, ebenso dass wenigstens ein Theil desselben durch den Harn aus dem Körper abgeschieden werde, steht fest [4]). Meine Erfahrung über diesen Gegenstand lässt vermuthen, dass das Strychnin sehr schnell dem Blute entzogen und in der Leber zurückgehalten werde, von wo aus es nur sehr langsam wieder in die allgemeine Saftcirculation gelangt, um mit dem Harn aus dem Körper entfernt zu werden. Es lässt sich wenigstens bei Hunden und Katzen nicht dafür einstehen, dass man, selbst wenn der Tod bald nach Darreichung des Giftes erfolgt, im Blute oder den blutreichen Organen (ausschliesslich der Leber) das Gift nachweisen könne. Bei Versuchen, die unter meiner Leitung angestellt wurden, erhielt G. P. Masing bald ein positives, bald ein negatives Resultat, ohne Anhaltspunkte für eine Erklärung dieser Verschiedenheiten zu gewinnen. Bei mehrtägigem Gebrauch möglichst grosser Dosen konnten wir bei Hunden in den ersten Tagen kein Strychnin aus dem Harn wiedergewinnen, später aber fanden sich, auch wenn die Zufuhr sistirt worden, mehrere Tage lang nachweisbare Mengen in diesem Excret. In der Leber fand sich das Gift, auch wenn das Thier

---

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. B. 25. p. 202.

[2]) Compt. rend. B. 46. p. 1234.

[3]) Compt. rend. B. 47. p. 79. u. 235.

[4]) Wenn man nicht immer bei einschlägigen Versuchen das Gift nachweisen konnte, so trägt daran sicher häufig die zur Abscheidung benutzte Methode, mitunter auch wohl der Umstand Schuld, dass man zu früh oder zu spät secernirten Harn in Untersuchung nahm. Diese Einwürfe muss ich namentlich gegen die neueste Arbeit Cloetta's machen. Vergl. Virchows Arch. f. path. Anat. B. 35. p. 369. Cloetta liess im Wesentlichen die zu untersuchenden Flüssigkeiten (Blut, Harn, wässrige Gewebsauszüge) wenn nöthig durch Erhitzen vom Eiweiss befreien, durch Bleiessig fremde Stoffe fällen, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleien und dann verdunsten. Der Rückstand wurde gelöst, mit Ammoniak übersättigt, nach 24stündigem Stehen mit doppeltem Volum Chloroform ausgeschüttelt, das abgetrennte Chloroform verdunstet. Der Rückstand wurde in (salpeter)saurem Wasser gelöst, das Strychnin durch doppeltchromsaures Kali präcipitirt und der Niederschlag an seiner Krystallform und seiner Schwefelsäurereaction als Strychnin erkannt. Er konnte in 650 CC. Harn nur $^1/_{20}$ Gran, nicht mehr $^1/_{40}$ Gran nachweisen, was offenbar für eine geringe Empfindlichkeit seiner Methode spricht.

noch mehrere Tage hindurch nach der Darreichung gelebt hatte. Unsere Erfahrungen stimmen durchaus mit früher von Husemann gewonnenen Resultaten überein. Ich kann dringend zur Untersuchung der Leber anrathen, wo Strychninvergiftung vermuthet wird. Bei Untersuchung des ganzen Hirnes konnten wir kein Strychnin finden. Gay [1]) will, einer vorläufigen Mittheilung zufolge, in einzelnen Theilen des Centralnervensystemes Strychnin nachgewiesen haben, z. B. in der pons Varolii, der medulla oblongata etc.

Bei Strychninvergiftungen an Hunden und Katzen, bei denen der Tod nach etwa einer halben Stunde eintrat, konnten wir das Gift über die ganze obere Hälfte des Dünndarmes hinaus verfolgen.

Ueber die Vertheilung des Giftes nach subcutaner Anwendung ist vorläufig nichts Positives ermittelt worden. Bei einer schnell tödlich endenden Vergiftung nach subcutaner Injection von essigsaurem Strychnin vermochten wir es in der Leber und im Blute nicht nachzuweisen. Diese Frage verdient um so mehr Beachtung, als, wie schon oben gesagt, Strychnin als Hauptbestandtheil einzelner (asiatischer) Pfeilgifte gelten kann.

Unter den Symptomen, die nach Genuss grösserer Dosen von Strychnin eintreten, sprechen die tetanischen Krämpfe für eine Affection des Nervensystems, die sich namentlich auf die Nerven der willkürlichen Muskeln erstreckt. Wirklich nachweisbare Veränderungen hat man nach dem Tode in diesen Partien nicht auffinden können, überhaupt sind ausser der Blutüberfüllung des Herzens, der grossen Gefässe, der Lungen, Hirnhäute und des Rückenmarks, sowie der schnell eintretenden Todtenstarre (die übrigens auch bei Cholerakranken vorkommt) wenig Anhaltspunkte vorhanden, die bei der Section auf eine Vergiftung mit Strychnin deuten. Brucin soll im Ganzen dem Stychnin ähnlich, nur weit schwächer wirken. Vergl. darüber eine neuere Arbeit von Abée („Ueber den Einfluss des Brucins auf d. thierischen Organs." Inaug. Diss., Marburg 1864).

§. 292. Die Abscheidung des Strychnins bei einer Vergiftung kann sowohl nach der oben mitgetheilten Stas'schen, wie nach der Erdmann-Uslar'schen Methode erfolgen. Für die erstere ist beachtenswerth, dass Strychnin, namentlich, wenn es aus der amorphen in die krystallinische Modification übergegangen, nicht sehr leicht löslich in Aether ist, und dass man desshalb grössere Massen Aether anwenden muss, wenn man sicher sein will, alles Strychnin zu gewinnen. Ganz besonders empfehle ich für die Abscheidung des Strychnins das Benzin. Nach der früher von mir empfohlenen Methode konnten wir noch $^1/_{400}$ Gran Strychnin in 10—12 Unzen Harn nachweisen. Uebrigens kann sehr vortheilhaft auch Chloroform angewendet werden; Petroleumäther löst etwas weniger energisch, doch ist es brauchbar, um bei der Abscheidung eine Anzahl anderer Alkaloide, die in Chloroform, Benzin, Amylalkohol und Aether löslich sind, auszuschliessen.

---

[1]) Med. Centralbl. f. 1866.

§. 293. Neuerdings hat Janssens[1]) eine für das Strychnin berechnete Veränderung der Stas'schen Methode vorgenommen. Dieselbe besteht in Folgendem. Das verkleinerte Objekt wird mit doppeltem Volum starken Alkohol und mit 2 Gramm Weinsäure (auf wie viel des Objektes?) versetzt und bei 70° C. digerirt. Der kalt gewordene Auszug wird filtrirt, das Filtrat bei niedriger Temperatur eingeengt und später die während des Verdunstens sich ausscheidenden fettigen und schleimigen Stoffe abfiltrirt, die Flüssigkeit endlich fast zur Trockne gebracht (man könnte das vortheilhaft unter Zusatz von Glaspulver vornehmen). Der Rückstand wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt, 24 Stunden damit macerirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet. Die hier bleibende Masse wird in 25—30 CC. destillirten Wassers aufgenommen und mit 2 Gramm sehr fein gepulverten kohlensauren Natrons versetzt, und wenn hiebei eine Abscheidung fremder Stoffe erfolgen sollte, schnell filtrirt. Das Strychnin soll mit Hülfe der freien Kohlensäure gelöst bleiben, aber beim Erhitzen des Filtrates, in dem Maasse als diese sich verflüchtigt, ausgeschieden werden. Man filtrirt durch ein Filter aus schwedischem Filtrirpapier, löst den Rückstand auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure (1:200), neutralisirt die durchgelaufene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und schüttelt mit der 6fachen Menge Aether. Mit dem Rückstand nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers werden die weiteren Reactionen angestellt. Ich habe diese Methode mit der meinigen verglichen, aber weder qualitativ noch quantitativ mehr befriedigende Resultate erzielen können, als bei Anwendung der meinigen[2]).

§. 294. Von anderen Methoden für die Abscheidung des Strychnins ist auch diejenige von Graham und Hoffmann[3]) zu nennen. Ursprünglich darauf berechnet, Strychnin im Biere aufzusuchen, wurde sie später von Macadam[4]) u. A. auch zur Abscheidung dieses und anderer alkaloidischer Gifte aus Thierleichen etc. benutzt. Man macerirt die zu untersuchende neutrale oder schwachsaure Flüssigkeit (sind feste oder Gemenge flüssiger und fester Stoffe vorhanden, so muss unter Zusatz von oxalsäurehaltigem Wasser macerirt, dann colirt, aufgekocht, wieder colirt und die Colatur in Arbeit genommen werden) mit Thierkohle (auf 1 Lit. Flüssigkeit 30 Gramm) 12—24 Stunden lang und zwar unter häufigem Umschütteln. Man filtrirt dann, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus, spült

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. 4. p. 48.

[2]) Vergl. hierüber Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5. p. 85.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 83. p. 39. Die zur Ausführung des Versuches nöthige Kohle stellt man sich aus Blut dar, welches man eintrocknet und bei möglichst niederer Temperatur verkohlt. Man laugt später die gepulverte verkohlte Masse mit heissem Wasser, dann mit mässig concentrirter heisser Salzsäure und endlich wieder mit Wasser aus, trocknet und erhitzt die Masse endlich noch einmal im wohlverschlossenen Tiegel bis zu dunkler Rothgluth. Das Pulver muss heiss in gut verschliessbare Gläser gefüllt und gut verschlossen aufbewahrt werden.

[4]) Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 16. p. 120 u. 160.

dieselbe später mit 90 % Weingeist (120—130 CC.) vom Filter in eine Kochflasche, kocht mit diesem ½ Stunde lang, indem man durch eine lange Glasröhre, die man in den die Flasche verschliessenden Kork eingesetzt hat, dafür sorgt, dass der abdunstende Weingeist wieder condensirt werde und in die Flasche zurückfliesse. Später filtrirt man kochend heiss, destillirt vom Filtrate den Weingeist ab, setzt zum wässrigen Rückstande Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Strychnin so rein, dass man weiter darauf prüfen kann. Wie ersichtlich, beruht diese Methode darauf, dass das Alkaloid und seine Salze durch die Thierkohle aus wässriger Lösung absorbirt worden, und dass die Kohle dieselben an heissen Alkohol wieder abgiebt. Wenn ich zugebe, dass die Methode bei der Untersuchung auf Strychnin recht befriedigende Resultate geben kann, so dürfte dieselbe doch für einen grossen Theil der sonstigen Alkaloide sich nicht so brauchbar gestalten. Auch kann immerhin nicht geläugnet werden, dass, jenachdem die mit Thierkohle zu behandelnde Flüssigkeit mehr oder minder fremde Stoffe (namentlich freie Säure) enthält, jenachdem die Kohle bei höherer oder niederer Temperatur dargestellt worden, die Absorption des Strychnins eine mehr oder minder vollständige sei. Aus diesen Gründen möchte ich die Methode namentlich weniger Geübten nicht empfehlen.

§. **295.** Auch denjenigen Methoden, bei denen man Strychnin und andere Alkaloide mit Hülfe von Bleioxydhydrat, basisch essigsaurem Bleioxyd, Sublimat und ähnlichen Verbindungen der schweren Metalle präcipitirt, kann ich nicht das Wort reden. Ich habe mich schon früher dahin ausgesprochen, dass nach meiner Ansicht zur Abscheidung eines Giftes nur dann Stoffe, die an sich selbst giftig sind, zu verwenden sind, wenn das nach dem augenblicklichen Stande unserer Wissenschaft nicht zu vermeiden ist, oder wenn doch der Weg mit sehr grossen Vortheilen verknüpft sein sollte. Beides scheint mir aber hier nicht einzutreffen.

§. **296.** Hat man nach der einen oder andern Methode ein Alkaloid abgeschieden, so ist die nächste Frage, wie man dasselbe als Strychnin erkennen kann. Es möge bei Lösung jener Frage ausser auf das vorher besprochene Verhalten der Gruppenreagentien gegen Strychnin namentlich auf folgende Eigenschaften Rücksicht genommen werden.

Das Strychnin krystallisirt aus alkoholiseher und aetheriseher, auch aus der Lösung in Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther oder Benzin leicht in Formen des rhombischen Systems; meist in vierseitigen Säulen mit verschiedenartigen Zuspitzungen. Es ist weiss, luftbeständig. Wasser löst wenig (nach Pelletier, dessen Angaben zwischen denjenigen verschiedener Autoren etwa die Mitte halten, ist ein Theil Strychnin[1]) in 6667 Theilen kalten und 2500 kochenden Wasser löslich). Gegenwart von freiem Ammoniak soll die Löslichkeit in Wasser ebensowenig vermehren als Anwesenheit von etwas Aetzkali. Dagegen ist aber die Frage

[1]) Es ist, wenn nicht Besonderes gesagt wird, hier und bei den folgenden Angaben immer von dem krystallisirten Strychnin die Rede, wie dasselbe für gewöhnlich vorliegt.

noch zu entscheiden, ob es in dem Momente, wo es aus wässriger Lösung seiner Salze als amorphes Strychnin freigemacht wird, nicht leichter löslich in Wasser und Ammoniak sein sollte. Für Aether ist letzteres der Fall. In absolutem Alkohol fand Merck das Strychnin unlöslich; Weingeist von 0,936 sp. Gew. soll nach Merck in der Kälte 0,415 %, Weingeist von 0,863 sp. Gew. nach Wittstein in der Kälte 0,833 %, bei der Siedehitze 10 % lösen; Weingeist von 0,815 sp. Gew. löst nach meinen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur 0,936 %. Käuflicher Aether löst nach meinen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur 0,08 %, in absolutem ist es unlöslich; Amylalkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,55 %, Benzin 0,607 % seins Gewichtes. Chloroform[1]) soll nach Schlimpert 14,3 %, nach M. Pettenkofer 20 % aufnehmen, Glycerin nach Cap und Garrot 0,33 %. Die alkoholische Lösung des reinen Strychnin ist links drehend $[\alpha]_r = 132{,}08^0$ bis $136{,}78^0$, die sauren Lösungen lenken bedeutend weniger ab. Alle Lösungen des Strychnins haben den für dasselbe charakteristischen bittern Geschmack (auch die kalt bereitete wässrige, selbst wenn dieselbe noch mit dem 100fachen Quantum Wasser verdünnt ist[2]). Die Lösungen in Alkohol bläuen geröthetes Lacmus. Der Sublimirbarkeit des Strychnins ist schon früher erwähnt worden. Rasch erhitzt, verkohlt es oder verbrennt unter Rücklassung voluminöser Kohle.

In verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, in den wässrigen Lösungen der Oxal-, Weinsäure etc. löst sich Strychnin leicht, indem es die Säure vollständig neutralisirt. Aus seinen Lösungen wird das Alkaloid durch Ammoniak (nach kurzer Zeit) durch Kalihydrat, Natronhydrat etc. gefällt und zwar krystallinisch. Ueberschuss von Ammoniak löst etwas, aber bald fällt das Alkaloid krystallinisch aus. Setzt man zu stark saurer Lösung kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkalisalze, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag (weil Strychnin in kaltem kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist), in der Wärme fällt das Strychnin aus. (Vergl. §. 293). Die Salze des Strychnins sind farblos, wenn die Säure keine besondere Farbe bedingt. Das Nitrat ist in 50 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser löslich, das Sulfat in ca. 10 Theilen, das Acetat u. Chlorid noch leichter löslich.

Ueber die oben beschriebenen Reactionen mit den Gruppenreagentien sei hier noch Folgendes hinzugefügt. Der Niederschlag, welchen Platinchlorid in Strychninsalzlösungen hervorbringt, ist gelbweiss, in Wasser und Aether kaum, in kochendem Alkohol schwerlöslich. Die Verbindung fällt aus der erkalteten alkoholischen Lösung in Schuppen, deren Aussehen an krystallisirtes Zinnsulfid, Aurum musivum, erinnert. Der Niederschlag des Goldchlorides ist ebenfalls in Wasser und Aether sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelborange Krystallen. Der grüngelbe krystallinische Niederschlag durch Pikrinsäure tritt noch bei Anwendung einer Lösung ein, die in einem Tropfen $^1/_{20000}$ Gramm Strychnin enthält. Der Niederschlag mit Gerbsäure nach de Vry und Burg bei $^1/_{25000}$ Gramm.

Jod in Jodkalium (auch Jodtinktur) zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Strychnin gesetzt, präcipitiren kermesfarben. Der Niederschlag ist in kochendem Weingeist löslich, die Lösung

[1]) Ueber die Löslichkeit in Kreosot, ätherischen und fetten Oelen etc. siehe nach Gmelin Handbuch der organischen Chemie. B. 4. Abth. II. p. 1897.

[2]) Nach Anderen schmeckt eine Lösung, die in 420000 Theilen Wasser 1 Theil Strychnin enthält, noch erkennbar bitter.

liefert beim Erkalten rothbraune säulenförmige Krystalle, welche optisch doppelbrechend sind. Jod in Jodkalium soll noch $^1/_{50000}$ Gran anzeigen.

Eine Lösung von Strychnin in schwefelsäurehaltigem Wasser färbt sich mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali (1:200) versetzt, gelb, indem fast augenblicklich schöne goldgelbe Krystallgruppen abgeschieden werden, die aus feinen nadelförmigen Krystallen (nicht Säulen) bestehen. Sehr schön tritt die Reaction auch beim Befeuchten von etwas sublimirten oder durch Verdunstung seiner Lösung abgeschiedenen Strychnin ein. Saures chromsaures Kali soll noch $^1/_{3000}$ Gran anzeigen. Die Krystalle lösen sich in concentrirter Schwefelsäure blau.

Es ist dies die wichtigste Reaction[1]), die wir für Strychnin kennen. Die blaue Färbung tritt auch ein, wenn kalt bereitete Lösung in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure mit chromsaurem Kali zusammengebracht wird. Dieselbe geht bald in violett und kirschroth über und schwindet später. Hat man grössere Mengen des Alkaloides und steht nicht zu befürchten, dass die Schwefelsäure zu stark verdünnt werde, so kann man das chromsaure Kali in wässriger Lösung mit einem Glasstäbchen hinzubringen. Sind geringere Mengen zu diesem Versuche disponibel, so ist es immer vorzuziehen, ein kleines stecknadelgrosses Bruchstück eines Krystalles in die Lösung zu geben und von Zeit zu Zeit zu bewegen, wo dann blaue Streifen in der Flüssigkeit entstehen. Anstatt des letztgenannten Salzes kann man auch rothes Blutlaugensalz, Bleisuperoxyd[2]), Mangansuperoxyd anwenden; auch Chlorsäure und Jodsäure, sowie deren Salze, ferner übermangansaures Kali lassen sich hiebei benutzen, haben aber keine Vorzüge vor dem chromsauren Kali. Es ist am Besten, das freie Alkaloid oder Sulfat zu diesen Versuchen anzuwenden. Grössere Mengen von Salpetersäure und Salzsäure beeinträchtigen die Reaction, es darf desshalb auch, wo man übermangansaures Kali anwenden will, dieses Salz nur rein, aber nicht Chlorkalium haltend genommen werden. Vorzüglich schön beobachtet man die Reaction, wenn man den Alkaloidrückstand auf dem Uhrgläschen mit ganz verdünnter wässriger Lösung von zweifach chromsaurem Kali befeuchtet, nach einigen Minuten die Flüssigkeit wieder abtropfen lässt, resp. mit etwas Filtrirpapier aufsaugt und dann den Rückstand im Uhrschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst (Otto). Hat man Mangansuperoxyd benutzt, so sieht man allmählig eine dunkelzwiebelrothe Färbung eintreten, die bei langsamem Verdünnen mit 4—6 Vol. destillirten Wassers bleibt. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutralisirt, so tritt eine violettpurpurne Färbung

---

[1]) Ich will hier bemerken, dass ich gewöhnlich bei jedem Alkaloide zuerst die für dasselbe besonders charakteristischen Reactionen besprechen werde, die bei Aufsuchung desselben stets angestellt werden müssen. Ob ein Theil oder alle der nach dieser Hauptreaction beschriebenen Versuche ausgeführt werden sollen, muss ganz von der Menge des erhaltenen Alkaloides abhängig gemacht werden.

[2]) Wird diese Substanz angewendet, so ist es vortheilhaft, der Schwefelsäure etwa 1 % concentrirte Salpetersäure zuzusetzen.

hervor, um bei vollständigem Sättigen in Gelb überzugehen. Wird der Versuch mit Jodsäure angestellt, so sieht man sehr schnell rothe, später aber allmählig rothbraune Färbung eintreten, die lange Zeit beständig bleibt. Wird eine Auflösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure in ein Platinschälchen gefüllt, welches man mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbindet, und ein Platindrath in die Säure gebracht, der als negativer Pol derselben Batterie dient, so entsteht nach Letheby purpurrothe Färbung. Vor Anwendung einer zu starken Batterie ist zu warnen. Ein Bunsensches Element dürfte genügen, um den Versuch anzustellen. Im Ganzen ist übrigens dieser Versuch nur dort der Vollständigkeit halber anzustellen, wo man hinreichend Material zur Verfügung hat. Für gewöhnlich genügt das Experiment mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Nach de Vry und Burg ist $^1/_{60000}$ Gran reines Strychnin hinreichend, um die charakteristische Färbung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu erhalten (nach Jordan $^1/_{50000}$ Gran). Erstere Zahl ist nach meinen eigenen Versuchen eher zu niedrig als zu hoch.

Ueber die Möglichkeit einer Verwechselung mit Anilin ist in §. 249 nachzulesen. Sehr schlimm ist es, dass gewisse Derivate des Strychnins, z. B. Methyl- und Aethylstrychnin, die in der Wirkung mit der Muttersubstanz nicht übereinstimmen, diese Hauptreaction derselben theilen.

Nicht zu grosse Mengen von Stärkmehl oder Dextrin, ferner von Brechweinstein, Weinsäure, Weinstein [1]) etc. verdecken die Reaction nicht. Dagegen soll Zucker bald dieselbe unsicher machen. Für uns haben diese Verhältnisse wenig Bedeutung, da, wenn wir das Alkaloid nach dem Stas'schen, Erdmann-Uslar'schen, nach meinem Verfahren etc. abgeschieden haben, alle solche Stoffe entfernt worden sind und wir dort, wo z. B. Pulver, Medicamente etc. vorlägen, in denen diese Stoffe vorhanden wären, nach den mitgetheilten Methoden leicht das Strychnin isoliren können.

In Gemischen mit Santonin lässt sich das Strychnin leicht nachweisen, selbst dort, wo auf 1 Theil des letzteren 30 Theile des ersteren vorhanden sind. 1 Centigramm eines solchen Gemisches, in dem also 0,00032 Gramm Strychnin vorhanden waren, gab mir (a. a. O.) noch vollkommen genügende Reactionen. Uebrigens muss bei Befolgung der vorhergenannten Methode das Santonin, welches etwa in einer Leiche neben Strychnin vorhanden wäre, schon abgeschieden sein. Abgesehen davon, dass es bei Extraction mit saurem Wasser von diesen grösstentheils ungelöst bleibt, würde es auch dort, wo es in einer sauren wässrigen Flüssigkeit suspendirt wäre, beim Behandeln mit Aether, Amylalkohol, Benzin, Chloroform etc. fortgenommen werden.

---

[1]) Vergl. hierüber übrigens Brieger im Jahrbuch f. pr. Pharm. B. 20. p. 87, Erdmann u. Marchand im Journal f. pr. Chem. B. 31. p. 374, Vogel in Buchner's Repert. B. 2. p. 560, Gorup Besanez im Handwörterbuch f. die Chem. (2) B. 1 p. 468. u. Hagen in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 103. p. 159.

Wichtiger schon wäre der Fall, wo andere Alkaloide mit dem Strychnin gemeinsam abgeschieden wären. Es ist hier zunächst vorzugsweise das Vorkommen von Brucin neben Strychnin ins Auge zu fassen, wie dasselbe beobachtet werden muss, wenn eine Vergiftung mit einer beide Alkaloide enthaltenden Drogue ausgeführt worden. Nicht läugnen kann man, dass sehr grosse Mengen von Brucin die Reaction kleiner Mengen Strychnin undeutlich machen können. Indessen ist doch zuzugeben, dass Gemische der Alkaloide, wie man sie aus den nuces vomicae, den Ignatiusbohnen und den pharm. Präparaten dieser Droguen abscheidet, nicht soviel Brucin enthalten, dass diese Störungen veranlassen könnten. Höchstens fällt die Färbung mit Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali sogleich etwas mehr röthlich aus. Wir haben schon gesehen, wie man, wenn einmal grosse Mengen von Brucin mit kleinen Strychninmengen gemeinschaftlich abgeschieden werden, beide trennen kann.

Auch in Gemengen mit Chinin und Cinchonin wird die Reaction des Strychnins nicht gestört, falls nicht unverhältnissmässig grosse Mengen jener Alkaloide vorhanden sind [1]). Bei Versuchen, die Herr G. P. Masing auf meine Veranlassung unternahm, konnten noch deutlich 0,000025 Gramm schwefelsaures Strychnin in der 20fachen Menge schwefelsauren Chinins erkannt werden und in einem Gemenge mit dem 33fachen Gewichte Caffein konnte eine geringe aber deutliche Strychninreaction noch bei 0,00004 Gramm Strychninsulfat wahrgenommen werden. Auch Veratrin beeinträchtigt diese Reaction des Strychnins nicht.

Ganz besonders beachtenswerth ist das gemeinschaftliche Vorkommen von Morphium und Strychnin, namentlich da ersteres als Antidot bei Strychninvergiftungen angewendet wird. Wenn Worsley [2]) nachgewiesen, dass die Strychninreaction durch Morphin beeinträchtigt werde, so hat doch andererseits Reese [3]) dargethan, dass eine wirklich empfindliche Störung erst bei grösserem Gehalt an Morphin eintritt. Reese konnte in einem Gemische von 1 Theil Strychnin mit 1 Theil Morphin noch $^1/_{50000}$ Gramm; bei Mischungen von 1:2—$^1/_{30000}$ Gr.; von 1:3—$^1/_{15000}$ Gr.; von 1:4—$^1/_{10000}$ Gr.; 1:5—$^1/_{8000}$ Gr.; 1:10—$^1/_{1000}$ Gr.; 1:20—$^1/_{500}$ Gr. nachweisen. Diese Zahlen lassen die Empfindlichkeit noch zu gering erscheinen; in einem Gemische von 1:10 der schwefelsauren Alkaloide konnte Herr G. P. Masing noch von $^1/_{5000}$ (0,0002) Gramm schwefelsauren Strychnins die Reaction erlangen. Auch diese beiden Alkaloide sind, wie ich gezeigt habe, leicht von einander zu trennen (wenigstens so weit, dass das eine nicht mehr die Reactionen des andern stört).

---

[1]) Vogel a. a. O. Brieger a. a. O. Letzterer spricht von Störungen, Ersterer will dieselben dadurch vermeiden, dass er zuerst die Alkaloide in Schwefelsäure völlig löst, was immer zu empfehlen ist.

[2]) Canstatts Jahresbericht f. Pharm. B. 20. p. 145 u. B. 21. p. 151.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 1. p. 277. Vergl. auch Архивъ судебн. мед. Jahrg. 1.

Die beschriebene Reaction des Strychnins gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali etc. giebt ausser ihm nur noch einer unter den bekannten alkaloidischen Stoffen und zwar das Curarin[1]). Indessen muss doch a priori zugestanden werden, dass kleine Unterschiede in dem Verhalten beider vorkommen, die kaum zu übersehen sind. Vor Allem ist die weit grössere Beständigkeit der Curarinfärbungen beachtenswerth. Der Uebergang der blauvioletten in die rothe Färbung erfolgt, in der mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali behandelten Curarinlösung weit langsamer und die rothe bleibt innerhalb einiger Stunden, ja mitunter sogar einiger Tage beständig. Ausserdem wird Curarin durch Schwefelsäure allein roth gefärbt und endlich wird Curarin weder bei Benutzung der Stas'schen, Erdmann-Uslar'schen, noch meiner Abscheidungsmethode mit dem Strychnin gemeinschaftlich erhalten. Wenn deshalb selbst einmal als Antidot bei Strychninvergiftungen Curare (und künstliche Respiration) angewendet sein sollten, so wird ein einigermassen gewandter Expert niemals Irrthümern unterliegen können.

Mit einer Lösung von Strychnin in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser kann man ferner folgende Reactionen anstellen:

1. Ein Theil wird mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz grünlich-gelb krystallinisch gefällt. (Gelbes Blutlaugensalz fällt fast farblose vierseitige Prismen).

2. Mit überchlorsaurem Kali giebt die Lösung weissen krystallinischen Niederschlag.

3. Mit wässriger Ueberjodsäure erwärmt, wird sie weinroth und liefert beim Verdunsten röthliche Krystallnadeln.

4. Sublimat (am Besten mit etwas Chlornatrium versetzt), auch Cyanquecksilber fällen weissen krystallinischen Niederschlag. Setzt man zu einer unter dem Mikroskop befindlichen Probe dieser mit Sublimat erhaltenen Krystalle etwas zweifach chromsaures Kali, so werden sie schön hochgelb (der Morphinniederschlag bleibt weiss).

5. Rhodankalium giebt ebenfalls weissen, krystallinisch werdenden Niederschlag, der noch bei Anwendung von $^1/_{3000}$ Gran eintritt.

6. Nitroprussidnatrium (1:6 gelöst) lichtbraunen krystallinischen Niederschlag (nach Helwig nur bei Verdünnungen bis 1:5000).

7. Eisenchlorid liefert braungelben krystallinischen Niederschlag, wenig charakteristisch.

8. Iridkaliumchlorid (frisch bereitete Lösung) fällt dunkelbraun, der Niederschlag verschwindet beim Schütteln, nach einiger Zeit scheidet sich schön krystallinischer Niederschlag ab.

9. Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium giebt weissen, beim Kochen löslichen Niederschlag,

---

[1]) Ein Umstand, der Veranlassung gab, eine Zeit lang beide für identisch zu halten.

10. Rhodiumsesquichlorid-Chlorkalium weissen beim Kochen löslichen, beim Erkalten wiederkehrenden Niederschlag.

11. Ueberschüssiges Chlorwasser fällt Strychnin weiss. Der Niederschlag entsteht noch bei Anwendung von $^1/_{3000}$ Gran.

Nicht unterlassen sollte man endlich dort, wo man Strychnin aufgefunden hat, eine kleine Menge desselben zu einem physiologischen Versuche an einem Frosche zu opfern. Es bedarf nach Pickford nur der subcutanen Applikation von $^1/_{10000}$ Gran, um heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen. Eine solche Controlle darf nie unterbleiben, wenn irgendwie die Vermuthung vorhanden, dass etwa Methyl- oder Aethylstrychnin vorliegen könnte [1]). Auf die Pupille eines höher organisirten Thieres gebracht, wirkt weder Strychnin noch Brucin erweiternd, dagegen sieht man bei innerlicher Anwendung des Strychnins Dilatation der Pupille eintreten.

§. **297.** Das Strychnin ist ein der am meisten widerstandsfähigen Alkaloide, die wir kennen. Mit Zuckerlösung gemischt der alkoholischen Gährung unterworfen, wird es nicht zersetzt. Macadam [2]) will es aus den Ueberbleibseln vergifteter Thiere noch nach 3 Jahren abgeschieden haben. Auch Cloetta, ferner Erdmann und Uslar haben sich von der grossen Beständigkeit dieses Alkaloides überzeugt.

§. **298.** Sollte es einmal gelingen, aus einem Untersuchungsobjecte ein der gewöhnlicheren Salze (Acetat, Nitrat, Sulfat) des Strychnins abzuscheiden, so ist für diese beachtenswerth, dass sie leichter löslich in Wasser als das reine Alkaloid, dass sie im Uebrigen aber die genannten Reactionen des Alkaloides zeigen, und dass ausserdem natürlich nach den Erkennungszeichen für die vorhandene Säure gesucht werden muss. Diese treten in den Strychninsalzen ganz wie in denjenigen der gewöhnlichen unorganischen Basen ein.

§. **299.** **Das Brucin** (Caniramin) kann ebenso wie das Strychnin mittelst der von Stas, von Erdmann-Uslar, von Husemann und der von mir gegebenen Methoden (mittelst Petroleumäther und Benzin) abgeschieden werden. Es unterscheidet sich von Strychnin durch folgende Eigenthümlichkeiten.

Es krystallisirt bei Gegenwart von Wasser in schiefen vierseitigen Säulen, die wasserhell sind, aber beim Aufbewahren an trockner Luft verwittern. Sie sollen 18,5 % Krystallwasser enthalten. Aus Weingeist krystallisirt es mit 13,5 % Krystallwasser. Im Vacuum über Schwefelsäure, auch beim Erhitzen auf 130° C. verliert es alles Krystallwasser. Wasserhaltige Krystalle schmelzen etwas über 100° zu farbloser Masse, die beim Erkalten amorph bleibt. Aus Benzin scheidet sich beim Verdunsten das Brucin amorph ab. Ebenso aus absolutem Alkohol und Amylalkohol. Hat man Strychnin neben Brucin, so bildet nach dem Verdunsten

---

[1]) Ueber die physiologische Wirkung des Methylstrychnins ist einzusehen Schroff im Wochenblatt d. Wiener Aerzte. Jahrg. 1866.

[2]) a. a. O.

der Benzin-Lösung letzteres einen äusseren amorphen Rand, ersteres befindet sich in der Mitte des Gefässes in gut ausgebildeten Krystallen. Beim Verdunsten einer Lösung in Chloroform wird Brucin krystallinisch erhalten. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es (vergl. §. 286); schnell erhitzt verhält es sich wie Strychnin unter ähnlichen Verhältnissen. Das gewöhnliche Brucin (verwittert), ist in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochendem Wasser löslich (Pelletier und Caventou-Abl fanden es in 768 Theilen Wasser von 18,75° löslich). Das wasserhelle krystallisirte Alkaloid ist leichter löslich (nach Duflos in 320 kaltem und 150 Theilen kochendem Wasser). Die Lösungen schmecken sehr bitter. Sowohl absoluter Alkohol als Weingeist von 0,936 sp. Gew. lösen nach Merck Brucin leicht[1]); (absoluter) Aether nimmt nach Merck nicht auf; Benzin löst nach meinen Erfahrungen 1,66 %[2]) Chloroform nach M. Pettenkofer 56 %, (nach Schlimpert 14,44 %), Amylalkohol löst ebenfalls leicht[3]), Petroleumäther schwerer.

Die alkoholische Lösung des Brucins ist linksdrehend $[\alpha]_r = 61{,}27°$ (klare Krystalle), saure Lösungen haben geringere Drehkraft. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure etc. lösen Brucin, indem gut ausgebildete, meist krystallinische (farblose) Salze entstehen. Aus diesen macht Kali- und Natronhydrat, kohlensaures Kali und Natron, Magnesia, Ammoniak, auch Morphin und Strychnin das Brucin wieder frei. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich anfangs meistens amorph ab, wird aber bald krystallinisch. Das Ammoniak zeigt hiebei ein eigenthümliches Verhalten, welches zu widersprechenden Angaben über die Löslichkeit des Brucins in Ammoniakflüssigkeit Anlass gegeben. Wird zu concentrirter Lösung eines Brucinsalzes gerade so viel Ammoniak gegeben, dass die Säure durch dieses gesättigt wird, so scheidet sich Brucin ungelöst ab. Setzt man zu kalter Brucinlösung Ueberschuss von Ammoniak, so erfolgt kein Niederschlag, weil Brucin unter diesen Umständen in Ammoniak gelöst wird. Erhitzt man letztere Lösung längere Zeit, so scheidet sich allmählig Brucin in öligen Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Lässt man die ammoniakalische Brucinlösung längere Zeit stehen, so dass das überschüssige Ammoniak abdunsten kann, so erfolgt Abscheidung von krystallinischem Brucin. — Setzt man zu kalter stark saurer Brucinlösung saures kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction, so wird das Brucin ebenso wie Strychnin durch die Kohlensäure in Lösung erhalten. In der Wärme scheidet die Lösung allmählig Brucin in perlglänzenden Krystallen ab.

Das Verhalten des Brucins gegen die Gruppenreagentien ist bereits besprochen. Ich will hier namentlich noch einmal auf die Reaction gegen Salpetersäure und salpetersäurehaltige Schwefelsäure zurückkommen, die die besten sind, welche wir für das Alkaloid haben. Es verdient besonders betont zu werden, dass die schöne rothe Farbe nur mit Schwefelsäure gewonnen werden kann, welche etwas Salpetersäure enthält. Eine Verwechselung mit Veratrin und Salicin ist desshalb nicht gut möglich. (Vergl. §. 320. Anmerkung und §. 348). Anstatt des Gemisches von Salpetersäure mit Schwefelsäure kann man auch auf die Lösung des Brucins in reiner Schwefelsäure etwas Bromwasser wirken lassen. Die rothe Färbung, die man durch Salpetersäure allein (am Besten von 1,3 bis höchstens 1,4 sp. Gew.) erhält, geht in kurzer Zeit in orange über und wird

[1]) Cap und Garrot sagen, dass Weingeist (Stärke nicht angegeben) 66 % aufnehme.

[2]) Eine solche concentrirte Lösung vermag noch 0,806 % Strychnin zu lösen, also etwas mehr als reines Benzin (vergl. a. a. O.)

[3]) Löslichkeitsverhältnisse gegen andere Flüssigkeiten siehe Gmelin Handb. d. org. Chem. B. 4. Abth. II. p. 1973.

später gelb. Zinnchlorür, auch Schwefelammonium machen die gelbgewordene Flüssigkeit prachtvoll rothviolett. Die gelbgewordene Lösung von Brucin im Erdmann'schen Alkaloidreagens wird auf Zusatz eines Stückchens Mangansuperoxyd vorübergehend wieder roth, dann quittgelb, durch Bleisuperoxyd wird sie nicht verändert, chromsaures Kali färbt dieselbe dunkelgrün; Ammoniak, nachdem mit 4 Vol. Wasser verdünnt war, bis zur neutralen Reaction zugesetzt, färbt goldgelb.

Die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure kann auch in wässriger Lösung des Brucins vorgenommen werden. Man versetzt dieselbe mit wenig Tropfen Salpetersäure, bringt in ein Spitzglas und lässt in dasselbe concentrirte Schwefelsäure so laufen, dass sich die Säure in Form einer unteren Schicht ablagert. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten entsteht sofort eine schön rothe Zone, die bald in orange und gelb übergeht, jedoch wieder hervorgerufen werden kann, wenn man durch vorsichtiges Bewegen des Glases eine neue Berührungsfläche hervorbringt.

Strychnin beeinträchtigt auch dann die angegebene Brucinreaction kaum, wenn es in sehr grosser Menge neben kleinen Mengen von Brucin vorhanden ist. Gemenge beider Alkaloide, wie man sie aus nux vomica und ihren Präparaten abscheidet, geben die Reaction sehr deutlich.

Wird eine Lösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure mit etwas übermangansaurem Kali versetzt, so wird sie ebenfalls roth, dann orange, endlich gelb.

Auch an das Verhalten des Brucins gegen Phosphorantimonsäure, will ich hier noch einmal erinnern. Sicher wirkt bei dieser Reaction das Chlor oder überschüssige Antimonsuperchlorid mit, welches in dem nach Vorschrift bereiteten Reagens vorhanden ist [1]).

An diese Reaction schliesst sich diejenige des Chlors selbst an. Leitet man in eine Lösung von salzsaurem Brucin Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll rosen- bis blutroth. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht. Strychninlösung zeigt unter solchen Umständen keine Farbenveränderung, scheidet aber sofort weissen Schaum von Chlorstrychnin ab. Giesst man zu concentrirter Brucinsalzlösung concentrirtes Chlorwasser, so färbt dies hellroth. Ammoniak verwandelt die Färbung in Gelb.

Grosses Gewicht legt Helwig auf die Reaction der Chromsäure (des sauren chromsauren Kali) gegen Brucin. Bringt man eine Probe des aus Alkohol, Benzin oder Amylalkohol durch Verdunsten abgeschiedenen amorphen (oder des sublimirten) Brucins in eine verdünnte Chromsäurelösung, so sieht man (unter dem Mikroskop) bald prachtvoll hochgelbe säulenförmige Krystalle entstehen, die oft sternförmig übereinander gelagert sind und durch die ausgesprochene Säulenform von den unter gleichen Umständen aus Strychnin entstandenen Krystallen abweichen. Die Krystalle bieten im polarisirten Lichte einen prachtvollen Anblick dar.

---

[1]) Entfernt man aus dem Reagens Salzsäure, Chlor und Antimonsuperchlorid, so giebt es die Reaction nicht mehr.

Von sonstigen Reactionen sind noch folgende zu nennen:

1. Rothes Blutlaugensalz fällt aus einer Lösung von Brucinsalz gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als kleine 4seitige Säulen erkannt werden.

2. Rhodankalium fällt je nach der Concentration der Lösung weissen, käsigen, kugeligen oder krystallinischen Niederschlag, der in der Hitze löslich ist.

3. Iridkaliumchlorid verhält sich gegen Brucin ähnlich wie gegen Strychnin. Der krystallinische Niederschlag zeigt die Formen dreiseitiger, an beiden Enden zugespitzter Prismen.

4. Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium verhält sich wie gegen Strychnin nur, dass die durch Kochen bereitete Lösung des weissen Niederschlages beim Erkalten wieder getrübt wird.

5. Iridiumsesquichlorid-Chlornatrium fällt nach Planta rehgelben bis rothbraunen Niederschlag.

6. Rhodiumsesquichlorid-Chlornatrium wirkt auf Brucin ähnlich als auf Strychninlösung. Der weisse Niederschlag ist in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

§. **300.** Ist eine Vergiftung mit Strychnin oder Brucin oder mit Pflanzentheilen etc., die sie enthalten, vorgekommen, so ist es wichtig, genaue Auskunft geben zu können, ob das eine oder andere allein, oder ob beide gemeinsam vorhanden sind. In letzterem Falle wird man meistens vermuthen dürfen, dass die Vergiftung mit einer die Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem pharmaceutischen Präparat aus diesen geschehen sei. Unter letzteren wäre vorzugsweise an die nuces vomicae und deren Präparate zu denken, welche fast ausschliesslich in der Medicin benutzt werden.

Sollte die nux vomica selbst zur Vergiftung benutzt worden sein, so wird man in dem Objecte wohl selten vergeblich nach Ueberbleibseln derselben suchen. Bekanntlich ist sie durch sehr derbe hornartige Consistenz, durch ihre Scheibenform ausgezeichnet. Ganz besonders beachtenswerth sind aber die eigenthümlichen Drüsenhaare, welche die ganze Oberfläche der Drogue bedecken. Sie sind einzellig, stielrund, langgestreckt, am Grunde blasig aufgeschwollen, und mit netzförmigen, von schraubig aufsteigenden Spalten durchbrochenen Ablagerungsschichten versehen. Letztere verschmälern sich nach Oben zu plötzlich und biegen sich stumpfwinkelig zurück. Sie sind an der Spitze rund abgestumpft. Die Länge des Schaftes beträgt etwa das zwölffache von der Länge der vertical auf der Samenhaut aufliegenden Basis. An der ganzen Länge des Schaftes zeigen sich die Fortsetzungen der auf der Basis vorkommenden Spalten (meist 10). Dieselben verlaufen parallel mit einander, gerade oder schraubenförmig gedreht. Sie zeigen sich auf dem Querschnitt als stumpf vierkantig, mit der dünnen primären Membran bedeckt.

Die Früchte und Rinde der Strychnos Tieuté enthalten nach Bernelot Moers 1,429 % Strychnin und weit weniger Brucin als die Krähenaugen. Im Upas-Pfeilgifte fehlt Brucin nach Husemann vollständig.

§. **301.** Will man Brucin von Strychnin trennen, so kann man das verschiedene Verhalten beider gegen überschüssiges Ammoniak benützen. Strychnin wird aus ziemlich concentrirter kalter Lösung seiner Salze (z. B. des Sulfates) durch überschüssiges Ammoniak bald abgeschieden und kann dann abfiltrirt werden, Brucin bleibt unter ähnlichen Umständen in Lösung, wird aber durch Benzin dem Filtrate entzogen. Auch den Umstand, dass das Brucin leichter und schneller von absolutem Alkohol, Benzin etc. gelöst wird, kann man benutzen, um wenigstens den grösseren Theil des Brucins von Strychnin abzutrennen. Endlich ist beachtenswerth, dass wenn eine alkoholische Lösung von Strychnin und Brucin mit saurem oxalsaurem Kali versetzt, zur Trockne gebracht, der Rückstand verrieben, und mit 4 Theilen absolutem Alkohol bei 0 ° macerirt wird, alles Strychninoxalat gelöst wird, während fast die ganze Menge des Brucinoxalates in ungelöstem Rückstande bleibt [1]).

§. **302.** Eine quantitative Bestimmung des in einem Objecte vorhandenen Strychnins und Brucins, dürfte in der Mehrzahl der Fälle, wie das von den Alkaloidvergiftungen überhaupt gesagt worden, wegen Mangel an Material unthunlich sein. Will man einmal eine solche vornehmen, so können die Principien leiten, welche ich an einem andern Orte [2]) aufgestellt habe. Da diese im Wesentlichen übereinstimmen mit den meiner obengenannten Abscheidungsmethode für Strychnin zu Grunde liegenden, so steht nichts im Wege, auch nach dieser zu arbeiten und das endlich abgeschiedene Alkaloid zu wägen. Hat man nur eins der beiden Alkaloide vor sich, so kann man den Rückstand desselben auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und das Alkaloid nach der Methode von Mayer [3]) durch Titriren bestimmen.

Die Anwendbarkeit dieser Methode habe ich in meiner citirten Abhandlung näher beleuchtet. Ebendort habe ich auch bereits angedeutet, dass wenn Brucin und Strychnin gemeinsam vorliegen, die Resultate nicht genau ausfallen.

Ich will hier noch besonders darauf hinweisen, dass die Bestimmung der einzelnen Alkaloide nach der Methode von Mayer, wenn sie mit derjenigen durch Wägung combinirt wird, sowohl für das Strychnin und Brucin, als für viele andre Alkaloide als Identitätsreaction benutzt werden kann. Denken wir uns, dass wir die Menge eines Alkaloides durch Wägen gefunden, so werden wir, sobald das Atomgewicht desselben und seine Wir-

---

[1]) Wittstein „Darstellung u. Prüf. chem. Präparate." — München. Palm, auch Wittsteins Vierteljahrssch. Jahrg. VIII. p. 409.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 4. p. 233.

[3]) Ibid. Jahrg. 2. p. 502.

kung auf das Mayer'sche Reagens bekannt ist, berechnen können, wie viel von diesem Reagens wir zum Titriren einer schwefelsauren Lösung des Alkaloides bedürfen für den Fall, dass dasselbe wirklich das ist, wofür wir es halten.

Curarin.

§. **303.** Curarin bildet den wesentlichen Bestandtheil der unter dem Namen Curare oder Urari von amerikanischen Wilden benutzten Pfeilgifte. Auch in der Rinde von Strychnos toxifera Benth. und in den Früchten von Paullinia Cururu L. hat man es aufgefunden. Erstere bildet wahrscheinlich das Hauptingrediens bei der Darstellung des Pfeilgiftes.

Da dieses Gift dort, wo es direct ins Blut gebracht wird, schon in kleinsten Dosen tödtlich wirkt, werden wir wohl nicht hoffen können, es jemals bei einer Tödtung durch vergiftete Pfeile aus dem Blute wiederum abscheiden zu können. Dagegen interessirt uns dasselbe für den Fall, dass es einmal als Antidot gegen Strychnin innerlich angewendet sein sollte, sich also mit dem Strychnin gemeinsam, oder auch, wo man es in der unbegründeten Erwartung, dass Strychninvergiftung vorliege, benutzt hat, allein vorfindet. Schon vorher ist angedeutet worden, dass Curarin die wichtigste Reaction des Strychnin, diejenige mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure theilt.

§. **304.** Es musste desshalb die Frage besonders wichtig erscheinen, ob nach den gewöhnlich benutzten Abscheidungsmethoden des Strychnins auch das Curarin gewonnen werde oder nicht und wie überhaupt eine Trennung beider ausgeführt werden könne. Hierauf bezügliche Versuche habe ich seiner Zeit angestellt[1]), dieselben ergeben im Wesentlichen Folgendes:

1. Eine schwefelsäurehaltige wässrige Lösung von Curarin giebt weder an Aether, Amylalkohol (Chloroform, Petroleumäther) oder Benzol eine Spur des Alkaloides ab.

2. Wird die Lösung mit Magnesia oder Ammoniak alkalisch gemacht, so verliert sie auch dann kein Alkaloid an die genannten Lösungsmittel.

3. Wird der alkalisch gemachte Auszug zur Trockne gebracht (unter Zusatz von Glaspulver), der Rückstand verrieben, so zieht starker Alkohol (95 % Tr.) aus demselben alles Curarin aus.

4. Das Curarin kann nach Verdunstung des alkoholischen Auszuges zur Trockne aus dem Rückstand mit Wasser ausgezogen werden. Es ist in Wasser leichtlöslich.

5. Nach Verdunsten der wässrigen Lösung zur Trockne kann es aus dem Rückstande durch Alkohol wieder ausgezogen werden. Die Alkohollösung verdunstet, liefert das Alkaloid meistens so rein, dass man direct die chemischen und physiologischen Versuche, die man nöthig hat, um es zu constatiren, anstellen kann.

---

[1]) Die Einzelheiten siehe Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5. p. 153.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass bei Beobachtung des von mir vorgeschriebenen Abscheidungsverfahrens für Strychnin eine Verwechslung mit Curarin unmöglich ist. Es folget ferner daraus, wo und wie man das letztere Alkaloid zu suchen hat, für den Fall es mit Strychnin gemeinschaftlich oder auch allein für sich vorliegen sollte. Es ist der erste wässrige Auszug des Objectes, den wir zunächst, so lange er sauer, durch Alkohol von Schleim, Albuminaten etc., durch Benzin etc. von Fetten, Harzen und anderen Verunreinigungen befreit und dem wir, nachdem er später alkalisch gemacht worden, durch Benzin (Amylalkohol, Aether) das Strychnin und andere Alkaloide entzogen haben, welcher uns, in obigem Sinne weiter verarbeitet, das Alkaloid liefert.

Minder geeignet für den vorliegenden Zweck habe ich die ältere Darstellungsmethode des Curarins nach Boussingault-Roulin [1]) gefunden, welche auf die Fällbarkeit des Curarins durch Gerbsäure, die Löslichkeit des gerbsauren Curarins in wässriger Oxalsäure und die Möglichkeit basirt ist, aus letzterer Lösung durch Eindampfen mit überschüssiger Magnesia einen Rückstand zu erlangen, der das Alkaloid an Alkohol abgiebt.

Ebensowenig möchte ich einer von Preyer [2]) angezeigten Abscheidungsmethode mit Hülfe von Phosphormolybdänsäure das Wort reden, da der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Curarin leicht zersetzlich ist und dadurch eine Einbusse an Alkaloid erfolgen könnte.

Auch eine andere Methode Preyer's [3]), die sich auf die Fällbarkeit des Curarins mit Sublimat basirt und bei der die Quecksilberverbindung später durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden soll, scheint mir aus schon früher besprochenen Motiven für unseren Fall nicht empfehlenswerth zu sein. Und endlich möchte ich auch die von Preyer empfohlene Anwendung von Chloroform bei der obenbezeichneten Abscheidung vermieden sehen, da wenigstens nach meinen Erfahrungen das Chloroform nur schwierig Curarin löst.

§. **305**. Ueber die wichtigeren Eigenschaften des Curarins theilt Preyer (a. a. O.), der dasselbe zuerst krystallisirt erhalten hat, Folgendes mit:

Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, ist äusserst bitter, hygroskopisch und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Die Lösung bläuet geröthetes Laekmus schwach. Absoluter Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lösen nicht; Amylalkohol und Chloroform lösen in weit geringerem Maasse als Alkohol und Wasser. Es scheint sich in der Hitze zu zersetzen. Die Salze mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure sind krystallisirbar.

Concentrirte Schwefelsäure soll prachtvoll blau färben; ich sah bei Anwendung reiner Säure nur sehr blassviolette Färbung eintreten, die nach $1\frac{1}{2}$ Stunden dunkler, mehr röthlich geworden, nach 2 Stunden schmutzig-

---

[1]) Vergl. Claude Bernard „Leçons des Substances toxiques". Paris 1857.
[2]) Vergl. Apotheker Jahrg. 5. p. 225. — [3]) ibid.

roth, nach 5 Stunden rosenroth war; letztere Nüance war sichtbar noch nach 24 Stunden. Immerhin liegt hierin ein wesentlicher Unterschied mit dem Strychnin. Erdmann'sches Reagens färbt nach meinen Versuchen anfangs violettbräunlich, später rein violett (Unterschied von Brucin). Concentrirte Salpetersäure ertheilt Purpurfarbe (Unterschied von Strychnin). Schwefelsäure und chromsaures Kali färben ähnlich wie Strychnin, nur dass die Färbung beim Brucin weit beständiger ist (vergl. §. 296).

Von den Reactionen gegen Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Kaliumwismuthjodid ist schon früher die Rede gewesen.

Chlorwasser verändert Curarin nicht nachweisbar, so dass nach voraufgegangener Behandlung mit jenem Ammoniak, allein und mit Ferrocyankalium angewendet, keine Farbenveränderung veranlasst.

Ganz besonders charakteristisch für das Curarin ist die physiologische Wirkung auf Frösche und andre Thiere, wie dieselbe von Claude Bernard [1]), Pelikan [2]), Kölliker [3]), Bidder und Böhlendorff [4]) u. A. beschrieben worden. Schon sehr kleine Mengen einer Lösung subcutan beigebracht, lassen in kurzer Zeit die Lungenthätigkeit völlig aufhören, während die Pulsationen des Herzens fortdauern, ebenso die Peristaltik des Darmes bleibt und die Muskeln für electrische Reize ihre Empfindlichkeit behalten. Die Pupillen zeigen sich bei Thieren, denen man Curarin subcutan oder durch den Mund beigebracht hat, regelmässig erweitert [5]).

---

[1]) A. a. O. auch Compt. rend. T. 31. p. 533.

[2]) „Beiträge zur gerichtlichen Medicin." Würzburg 1858.

[3]) Virchow's Archiv. B. 10. p. 1.

[4]) Physiol. Unters. über die Wirksamk. des amerik. Pfeilgiftes. Inaug. Diss. Dorpat 1865.

[5]) Anmerkung 1. Es war mir wichtig, zu erfahren, ob aus faulenden thierischen Gemischen, in denen Anwesenheit putriden Giftes nachweisbar ist, nach den für die meisten alkaloidischen Gifte brauchbaren Abscheidungsmethoden von diesem Gifte extrahirt werden könne, so dass der Anwendung eines mittelst dieser Methoden aus Körpertheilen isolirten Alkaloides zu physiologischen Experimenten Bedenken entgegengestellt werden können. Ich habe zur Lösung dieser Frage eine aus Blut gewonnene Flüssigkeit benutzt, wie sie Dr. Bergmann und einige seiner Schüler zu ihren Untersuchungen über putrides Gift angewendet haben und in der die Anwesenheit des genannten Giftes durch besondere physiologische Versuche dargethan war. Weder aus der sauren noch der alkalischen wässrigen Flüssigkeit konnte durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol, Chloroform eine Substanz gewonnen werden, die subcutan bei Fröschen angewendet, irgend welche auffällige Reaction hervorrief. Auch gaben die so isolirten Stoffe (meist flüchtige Fettsäuren) keinerlei chemische Reactionen mit den wichtigeren Erkennungsmitteln der Alkaloide. Die mit den bezeichneten Flüssigkeiten behandelt gewesene wässrige Flüssigkeit enthielt, wie Dr. Bergmann feststellte, noch von dem putriden Gifte. Als ich ihren Verdunstungsrückstand in gleicher Weise mit Alkohol etc. behandelte, wie das zur Reinigung des Curarins nöthig, konnte kein Stoff gewonnen werden, welcher bei Fröschen physiologische Reactionen veranlasst hätte. Aus faulender Hefe wäre so allerdings putrides Gift zu gewinnen.

Anmerkung 2. Einzelne asiatische Pfeilgifte, z. B. das Antiar (Milchsaft von Antiaris toxicaria Leschenault) enthalten einen zu den Herzgiften gehörigen, nicht-

Die Chinaalkaloide: Chinin, Chinidin u. Cinchonin.

§. **306.** Wir wollen hier zunächst auf die Alkaloide der Strychneen einige alkaloidische Stoffe folgen lassen, die, was ihre Wirkung anbetrifft, kaum als Gifte im engeren Sinne des Wortes aufgefasst werden können, die wir aber der häufigen medicinischen Anwendung halber, welche sie finden und der Möglichkeit wegen, dass sie einmal bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung abgeschieden werden könnten, hier ins Auge fassen müssen. Die genannten Alkaloide kommen bekanntlich als wesentliche Bestandtheile der von verschiedenen Arten der Gattung Cinchona gesammelten Chinarinden (Cortices chinae regii seu flavi, fusci seu grisei und rubri) und einzelner aus ihnen angefertigter Medicamente vor. Sie werden ausserdem auch frei und — namentlich das Chinin — auch in Form ihrer Salze (Sulfate, Chlorwasserstoffverbindung, Phosphat, Arseniat und Arsenit, Acetat, Citrat, Urat) und Doppelsalze (Chinio-ferrum citricum etc.) medicinisch benutzt. Der Gehalt der Chinarinden an Alkaloiden schwankt zwischen 0,5 und 5 %. Im Allgemeinen sind die rothen Rinden die alkaloidreichsten; in der Königschina prävalirt die Menge des Chinins vor der des Cinchonins, in den braunen Chinarinden umgekehrt die des Cinchonins.

Wenn man in Folge unvorsichtigen Gebrauches beim Chinin auch einige Male bedenkliche Zufälle bei Menschen eintreten sah, so dürfte doch wohl bisher noch sehr selten ein solcher Fall zur Beurtheilung einem Gerichtschemiker vorgelegt worden sein. Am ersten könnte ihm noch einmal die Frage entgegentreten, ob ein Medicament, von dem noch ein Rest zur Disposition steht, die vom Arzte verordnete Menge Chinin enthalte oder nicht.

Ueber die Wirkung der Chinaalkaloide, namentlich wo sie in grossen Dosen zur Anwendung gelangten, ist das Betreffende in den Lehrbüchern der Toxikologie einzusehen.

§. **307.** Ueber die Abscheidung der Chinaalkaloide muss hier Folgendes gesagt werden. Die Methode von Erdmann-Uslar und die Modification meiner Methode, bei der Chloroform als Extractionsmittel benutzt wird, liefern die drei Alkaloide leicht. Die Methode mit (warmem) Benzin liefert allerdings die drei Alkaloide, doch krystallisirt aus der Lösung das Cinchonin sehr leicht aus, und das namentlich beim Erkalten. Man müsste

---

alkaloidischen Stoff, das Antiarin, mitunter allein, mitunter auch mit Strychnin gemeinschaftlich.

Das Antiarin ist schuppig-krystallinisch, geruchlos, von neutraler Reaction. Bei 225° schmilzt es, bei 245° zersetzt es sich. Es ist in 251 Theilen Wasser von 22° und in 27 Theilen siedenden Wassers löslich, in 70 Theilen Alkohol und 2800 Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es; in concentrirter Schwefelsäure und auch in Salpetersäure löst es sich ohne Farbenveränderung. Specifische chemische Reactionen sind nicht bekannt.

bei einer dem Siedepunkte des Cinchonins nahen Temperatur ausschütteln und auch die Trennung der wässrigen und Benzinlösung in der Wärme bewerkstelligen. Petroleumäther ist nur bei der Aufsuchung des Chinins zu gebrauchen und die Lösung scheidet auch bald einen Theil des Alkaloides krystallinisch ab, aus diesem Grunde möge er nur dort mit der nöthigen Vorsicht benutzt werden, wo man a priori andere Alkaloide ausschliessen will. Die Stas'sche Methode kann nur für die Abscheidung des Chinins und Chinidins gebraucht werden.

§. 308. Dass man es in der That mit einem der Chinaalkaloide zu thun hat, erkennt man an folgenden Eigenschaften derselben:

Chinin wird beim Verdunsten seiner Alkohol-, Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Benzinlösung[1]) als amorphe, farblose Masse erhalten, die beim vorsichtigen Erwärmen zu farbloser Flüssigkeit schmilzt, luftbeständig, geruchlos, sehr bitter ist, geröthetes Lackmus bläuet. Aus warmem Petroleumäther scheidet es sich krystallinisch ab. Es löst sich in 364 Theilen kalten Wassers (Duflos — nach Abl in 480 Theilen von 18,75° C.) und in 267 (Duflos — nach Pelletier und Caventou in 200) Theilen kochenden Wassers. Absoluter Alkohol und Weingeist von 90° Tr. lösen es sehr leicht, verdünnter Weingeist nimmt weniger auf; ein solcher von 0,936 sp. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur 3,3 %, bei Siedehitze etwa 50 %. Aether nimmt 1,66 % auf, Chloroform nach M. Pettenkofer 55 % (nach Schlimpert 15,2 %), auch Benzol löst beträchtliche Mengen. Die Lösungen des Chinins sind linksdrehend bei + 16° $[\alpha]$ r = 129°.59. Die Lösungen der Salze zeigen stärkere Drehkraft (also umgekehrt wie bei Strychnin und Brucin). Die wässrigen Lösungen zeigen die bekannte Fluorescenz in Blau[2]). In der Hitze sublimirt das Chinin nicht, es schmilzt, bräunt sich später und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle.

Verdünnte Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure etc. lösen das Chinin leicht, aus nicht zu verdünnten Lösungen kann es durch Neutralisiren mit Ammoniak oder Kalihydrat, kohlensaure Alkalien, auch durch Kalk, Magnesia etc., theilweise abgeschieden werden und zwar krystallinisch und je nach den Umständen mit verschieden hohem Gehalt an Krystallwasser. Uebersehuss der Fällungsmittel löst einen Theil oder alles Chinin wieder auf. Auch Chlorammoniumsolution und Kalkwasser vermögen viel mehr Chinin als reines Wasser zu lösen[3]). Die Bicarbonate der Alkalien fällen sogleich, falls die Lösung nicht verdünnter als 1:100 ist, allmählig in 1—2 Stunden kann 1:150, erst nach 12—24 Stunden 1:200 ausfallen (Unterschied von Strychnin und Brucin).

---

[1]) Diese Angabe bezieht sich auf in der Wärme verdunstete Benzinlösung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, liefert die Chininlösung Krystalle.

[2]) Flückiger sagt darüber, dass durch dieselbe noch $^1/_{10000}$ % in Lösungen erkannt werde. Bei Gegenwart freier Säure und wenn man auf einem Hintergrund von schwarzem Papier den directen Sonnenstrahlen aussetzt, noch $^1/_{100000}$ %; falls man durch eine bicouvexe Linse seitlich Licht einfallen lässt, noch $^1/_{200000}$ %. Kleinste Mengen dürfte man in schwefelsaurer Lösung erkennen, falls man durch die Linse Magnesiumlicht einfallen lässt. Neuerdings will Bence Jones aus der Niere höherer Thiere einen Stoff isolirt haben, welcher in gleicher Weise wie das Chinin fluorescirt und überhaupt in einzelnen Reactionen mit dem Chinin übereinstimmen soll. Es extrahirt mit sehr verdünnt schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Natronhydrat und gewinnt das „animalische Chinin" durch Ausschütteln mit Aether. Ich bin bisher bei der Untersuchung thierischer Substanzen auf Alkaloide nach den von mir empfohlenen Methoden diesem Stoff nicht begegnet und fürchte vorläufig auch nicht, dass er beim Nachweis des Chinins Irrthümer herbeiführen werde, namentlich da man selten in den Fall kommen dürfte, nur in der Niere auf das Alkaloid zu suchen.

[3]) Ueber das verschiedenartige Verhalten der Chinin-, Chinidin- und Cinchoninsulfate gegen Ammoniak und eine darauf basirte Unterscheidungsmethode derselben vide Kerner, Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. 1 p. 150.

Ausser den schon mitgetheilten Reactionen des Chinins mit den Gruppenreagentien sind noch folgende besonders beachtenswerth:

1. Chininsalzlösungen werden durch Chlorwasser nicht gefärbt oder getrübt. Bringt man aber zu einer solchen, mit wenig überschüssigem Chlorwasser [1]) versetzten Chininlösung später Ammoniak, so fällt dieses grüne Flocken, die sich im Ueberschusse von Ammoniak zu schön smaragdgrüner Flüssigkeit lösen. Letztere Lösung wird bei genauem Neutralisiren mit einer Säure himmelblau, damit übersättigt violett bis feuerroth. Ammoniak macht sie wieder grün. Ebensowenig als Chinin (und die übrigen Chinaalkaloide), wenn sie nicht in sehr grosser Menge vorhanden, die Reaction des Strychnins mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd stören, ebensowenig stört andererseits Strychnin diese Reaction des Chinins (und Chinidins).

2. Mischt man die Lösung in Chlorwasser mit etwas Blutlaugensalz und fügt dann Ammoniak hinzu, so tritt dunkelrothe Färbung ein.

3. Ueberjodsäure wird durch Chinin unter Abscheidung von Jod zerlegt, das freigewordene Jod kann an der blauen Färbung, die es Stärkekleister verleiht oder durch die violette Färbung, welche mit der Flüssigkeit geschütteltem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt wird, erkannt werden.

4. Aus den Lösungen des Chinins scheidet fünffach Schwefelkalium rothen terpentinartigen Niederschlag ab.

5. Cyankalium färbt die Lösungen roth.

§. **309.** Von Chininsalzen ist namentlich das basische Sulfat als das meist angewendete beachtenswerth. Es krystallisirt in weissen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln, ist in reinem Wasser schwer, in säurehaltigem leichtlöslich. Weingeist von 0,85 sp. Gew. löst etwa sein gleiches Gewicht.

§. **310.** **Chinidin** (Betachinin, Cinchotin) [2]). Diese mit dem Chinin isomere Base stimmt mit demselben in den meisten Eigenschaften überein. Sie theilt namentlich die Reactionen gegen Chlorwasser und Ammoniak, sowie Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak (letztere Reaction tritt stärker als beim Chinin hervor, es kommt dabei zur Abscheidung von braunen Flocken). Sie zeigt ferner die alkalische Reaction in wässriger Lösung, die Fluorescenz, den bittern Geschmack derselben u. s. w.

Die Hauptunterschiede zwischen Chinin und Chinidin liegen in der grösseren Neigung des letzteren aus alkoholischen und ätherischen Lösungen sich beim Verdunsten krystallinisch abzuscheiden, in dem Verhalten gegen das Licht (Chinidin wirkt rechtsdrehend $[\alpha]_r = 250^0{,}75$) in der geringeren Löslichkeit des Chinidins in Wasser (es bedarf 1680 kaltes Wasser) und wässrigem Ammoniak [3]).

[1]) Zu wenig Chlorwasser lässt grünweissen Niederschlag entstehen, zu viel nur eine gelbe Färbung. Bromwasser scheint das Chlorwasser nicht ersetzen zu können.

[2]) Auf die verschiedenen von Kerner als α, β, γ Chinidin unterschiedenen Modificationen kann hier nicht eingegangen werden.

[3]) Vergl. Kerner a. a. O.

Durch saures kohlensaures Natron wird es aus seinen Lösungen in der Kälte nicht, wohl aber beim Erhitzen gefällt. Der ursprünglich amorphe Niederschlag wird später krystallinisch.

Es löst sich bei 10° C. in 76,4 Theilen Aether und 19,7 Theilen Alkohol von 80 %. Seine Chlorwasserstoffverbindung ist in 325 Theilen Aether (bei 10°), (die des Cinchonidins weit leichter löslich). Neutrales weinsaures Salz ist in Seignettesalzlösungen fast unlöslich und (bei 10°) auch erst in 1265 Theilen Wasser löslich (das entsprechende Cinchoninsalz bedarf bei 16° — 35,6 Theile). Petroleumäther löst nur das amorphe Chinidin und auch das nur sehr spärlich.

Endlich unterscheidet sich das Chinidin von allen anderen Chinaalkaloiden dadurch, dass in seinen neutralen Lösungen eine genau neutralisirte Lösung von Jodkalium weissen pulverigen Niederschlag hervorbringt.

§. 311. Cinchonin unterscheidet sich vom Chinin (resp. Chinidin) durch folgende Eigenthümlichkeiten:

Es krystallisirt (aus alkoholischer Lösung) leicht in weissen luftbeständigen Nadeln des zwei- und eingliedrigen Systems, die wasserfrei sind. Auch aus wässrigen Lösungen seiner Salze wird es durch Basen in wasserfreien Krystallen abgeschieden. Es ist sublimirbar bei 220°; geschmolzen bei 150° C., erstarrt es beim Erkalten wieder krystallinisch. Es ist rechtsdrehend $[\alpha]_r = 237°,5$ (in alkoholischer Lösung), seine sauren Lösungen haben geringeres Rotationsvermögen (Unterschied von Chinidin). In Wasser löst es sich bei weitem schwerer[1]) (bei + 10° in 3810 Theilen und in 2500 siedendem). Weingeist (von 0,852 sp. Gew.) löst bei + 20° C. 0,79 % bei Siedehitze bedeutend mehr, so dass die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten einen Theil des Alkaloides (krystallinisch) abscheidet. Aether von 0,7305 sp. Gew. löst bei + 20° C. 0,29 % (nach Hesse — andere Autoren geben die Löslichkeit viel geringer an) jedenfalls ist es in dieser Flüssigkeit viel schwerer löslich als Chinin. Chloroform löst nach M. Pettenkofer 4,3 %[2]). Petroleumäther löst nur, solange es amorph Spuren, Benzin löst es in der Wärme, scheidet aber beim Erkalten fast sämmtliches Cinchonin krystallinisch ab. Die wässrigen Lösungen der Cinchoninsalze fluoresciren nicht. Cinchonin, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, wird durch Kali, Natron, Ammoniak, kohlensaure Alkalien gefällt und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst. Saure kohlensaure Alkalien fällen aus Lösungen bis zur Verdünnung 1:200 sogleich.

Cinchonin, in Chlorwasser gelöst, wird mit Ammoniak weiss gefällt, die grüne Farbe, die Chinin und Chinidin zeigen, bleibt aus; ebenso giebt Cinchonin die Reaction mit Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak nicht.

Ueber das Verhalten gegen Platinkaliumcyanür, Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure[3]) u. s. w. ist schon bei den Gruppenreagentien die Rede gewesen.

Jodtinktur fällt aus den salzsauren Lösungen des Cinchonins braunen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Auch Jod in Jodkaliumsolution

---

[1]) Dagegen ist das basische Sulfat weit leichter als das des Chinin in Wasser löslich (in 51 Theilen).

[2]) Das sogenannte Betacinchonin soll erst in 268 Theilen Chloroform löslich sein.

[3]) Gallussäure präcipitirt nicht.

präcipitirt. Letzterer Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natron entfärbt und Cinchonin daraus abgeschieden.

Sonstige Reactionen:

1. Ueberjodsäure wird durch Cinchonin unter Abscheidung von Jod zerlegt.
2. Chlorkadmium giebt weissen krystallinisch werdenden Niederschlag.
3. Gelbes Blutlaugensalz (es darf kein Ueberschuss an Säure vorhanden sein) gelblich weissen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und nach dem Erkalten wiederum (krystallinisch) auftritt (Chinin soll nur amorphen Niederschlag geben).
4. Rhodankalium fällt (aus wässriger Lösung) weissen käsigen Niederschlag, beim Stehen krystallinisch werdend, beim Erhitzen sich lösend; in Alkohol leichtlöslich.
5. Fünffach-Schwefelkalium fällt weissen Niederschlag.
6. Leimlösung wird durch Cinchonin nicht präcipitirt.

§. **312.** Eine Trennung des Chinins vom Strychnin kann mit Hülfe der leichtern Löslichkeit des ersteren in absolutem Alkohol geschehen, in concentrirteren Lösungen auch auf Grundlage der Fällbarkeit des Chinins aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen durch saures kohlensaures Natron. Letzterer Umstand könnte auch benutzt werden, wenn Chinin von Brucin getrennt werden sollte. Chinidin verhält sich auch hier im Ganzen dem Chinin ähnlich, doch ist hier das verschiedene Verhalten gegen Petroleumäther in Betracht zu ziehen, welches möglicherweise wie zur Trennung des Chinin von Chinidin und Cinchonin auch bei der des Cinchonin und Chinidin vom Strychnin und Brucin Benutzung finden könnte. Uebrigens kann Strychnin und Brucin vom Cinchonin auch auf Grundlage der Neigung des letzteren, aus kalter schwefelsaurer Lösung durch saures kohlensaures Natron sogleich gefällt zu werden, getrennt werden. Ueber die Trennung der Chinaalkaloide vom Curarin ist das Nöthige schon früher hervorgehoben. (Vergl. §. 285. u. 287.)

§. **313.** Die Beständigkeit der Chinaalkaloide ist jedenfalls bedeutend geringer als die des Strychnins. Schon nach kurzer Zeit zersetzen sich die wässrigen Lösungen ihrer Salze oft unter Braunwerden und Abscheidung brauner Massen. Wenn, beim Chinin und Chinidin wenigstens, ein theilweiser Uebergang in den Harn leicht dargethan werden kann, so soll beim Cinchonin ein solcher nach Seligsohn nicht nachweisbar sein, was aber wohl weiterer Bestätigung bedarf.

§. **314.** Dass in den meisten Eigenschaften mit dem Cinchonin übereinstimmende Cinchonidin soll linksdrehend $[\alpha]\,r = 144°,61$ (142°,8) sein; (in saurer Lösung stärker). Es soll sich in 2580 Theilen Wasser von 17° lösen; seine Lösungen sind wenig bitter.

§. **315.** Das in Chininfabriken als Nebenproduct gewonnene und hie und da in der Medicin benutzte Chinoidin kann als ein Gemenge verschiedener Modificationen des Chinins und Cinchonins mit harzigen Materien angesehen werden. Aus ältern Proben der Substanz kann man mitunter durch Benzin etc. noch krystallinische Alkaloide ausziehen, das neuerdings producirte Präparat scheint nur amorphe Gemengtheile zu enthalten. Chi-

noidin ist braun, harzig, in reinem Wasser unlöslich, in schwefelsäurehaltigem leichtlöslich, auch in Alkohol und Aether leichtlöslich. Beim Neutralisiren der sauren wässrigen Lösung fällt es theilweise aus. Aus saurer Lösung lässt es sich mittelst Benzin etc. nicht völlig fortnehmen, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak kann man einen Theil in Benzin überführen. Es schmeckt intensiv bitter. Ueber das Verhalten gegen Phosphormolybdänsäure etc. siehe §. 286.

Caffein (Thein) und Theobromin.

§. 316. Aehnliche Gründe als diejenigen, welche zur Aufnahme der oben abgehandelten Chinaalkaloide veranlassten, werden auch eine kurze Besprechung dieser in einzelnen Genuss- und Heilmitteln vorkommenden Pflanzenbasen rechtfertigen, trotzdem auch sie, wenigstens bei höheren Thieren, erst in verhältnissmässig bedeutenden Dosen Vergiftungssymptome veranlassen. Ueber ihre Schicksale nach Einführung in den Thierkörper sind wir nicht unterrichtet.

Caffeïn (Thein, Guaranin) ist bisher ausser in den Samen und Blättern der Caffeepflanze (Caffeebohnen durchschnittlich = 1 %) in den Blättern des Theestrauches (0,5—4 %), auch in den Früchten der Paullinia sorbilis Mart. und der daraus angefertigten Guarana (cc. 5 %), in den Blättern und jüngeren Zweigen des Ilex paraguayensis Hook. (Paraguay-Thee = 0,5 %), der Colanuss (Samen der Cola acuminata R. Br. = 2 %); Theobromin vorläufig nur in dem Samen der Cacaopflanze, den sogenannten Cacaobohnen (durchschnittlich 1,5 %), nachgewiesen.

§. 317. Für diese beiden mit einander homologen und nah verwandten Alkaloide, ist die grosse Neigung beachtenswerth, bei erhöhter Temperatur zu sublimiren, ferner die geringe Neigung, die sie besitzen, sich mit Säuren zu Salzen zu combiniren.

Letztere Eigenschaft ist für uns praktisch von Wichtigkeit. Wollten wir versuchen, nach der von mir empfohlenen Abscheidungsmethode diese Alkaloide ähnlich den Strychnos- und Chinaalkaloiden zu isoliren, so würden wir nicht unseren Zweck erreichen. Eine saure wässrige Lösung von Caffein giebt, wenn sie mit Benzin oder Chloroform oder Amylalkohol mehrmals extrahirt wird, schliesslich alles Alkaloid an letztere Flüssigkeiten ab, und wenn in Bezug auf Benzin etwas Gleiches allerdings nicht von Theobromin gesagt werden kann, so muss doch zugestanden werden, dass dieses Alkaloid andererseits auch nicht von seiner alkalisch gemachten Lösung an Benzin abgegeben wird. Theobromin ist in dieser Flüssigkeit fast unlöslich. So wie man anstatt derselben eine Flüssigkeit wählt, die Theobromin (in der Wärme) löst, am besten Amylalkohol oder auch Chloroform, so erreicht man auch mit saurer wässriger Lösung ganz ähnliche Er-

folge wie beim Caffein. Unterbleibt die Extraction der sauren wässrigen Flüssigkeit mit Benzin oder Amylalkohol, dann allerdings würden die beiden Alkaloide auch aus alkalischer Lösung in das geeignete Lösungsmittel überwandern. Caffein und Theobromin würden demnach auch bei Benutzung der von mir für Strychnin und andere Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode nicht zu Verwechselungen Veranlassung bieten. Wollen wir Caffein aufsuchen, so haben wir uns an die erste Benzinlösung zu halten, die bei der Reinigung des aus dem Object dargestellten sauren wässrigen Auszuges erlangt wird [1]). Es ist höchst charakteristisch, wie sehr geneigt das Caffein ist, sich aus der Chloroform- oder Benzinlösung, selbst beim Verdunsten in der Wärme, in langen nadelförmigen Krystallen abzuscheiden. Soll auch auf Theobromin Rücksicht genommen werden, so würde man nach der Reinigung jenes sauren Auszuges .mit Benzin, eine Extraction der auf 60 ° — 70 ° C. erwärmten Flüssigkeit mit Amylalkohol oder Chloroform vornehmen [2]). Die genannten Lösungsmittel hinterlassen Theobromin beim Verdunsten (in der Wärme) krystallinisch; es bleibt aber lange nicht so schön krystallisirt zurück als Caffein. Durch Petroleumäther werden beide Alkaloide weder der sauren noch alkalischen Lösung entzogen.

§. 318. Das Caffein kann an folgenden Eigenschaften erkannt werden.

Es krystallisirt in weissen nadelförmigen oder baumförmigen Massen (6seitigen Säulen, schmeckt schwach bitter, reagirt kaum alkalisch, schmilzt bei 177,8° C., sublimirt bei 184 °,7 ohne Zersetzung und ohne charakteristischen Geruch zu verbreiten [3]). Es löst sich in kaltem (in 98 Theilen), leicht in heissem Wasser, krystallisirt aus dieser Lösung wasserhaltig. Weingeist von 85 % Tr. löst 4 % (bei 20° C.), wasserfreier Alkohol nimmt weniger auf. Aether löst etwa 0,33 %. Benzin, Amylalkohol und Chloroform lösen beträchtliche Mengen.

Verdünnte Säuren lösen Caffein, die Lösungen werden durch Kali etc. nicht getrübt; Ammoniak und verdünnte Kalilauge lösen sogar mehr Caffein als reines Wasser.

Caffein mit Chlorwasser (oder einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali) erwärmt, so dass die Flüssigkeit allmählig verdunstet, hinterlässt eine rothbraune Masse, welche mit Ammoniak eine prachtvoll purpurviolette Farbe annimmt. Am besten verdunstet man, wenn kleine Mengen vorhanden sind, die mit Chlorwasser erhaltene Flüssigkeit in einem Uhrgläschen und deckt dieses, wenn der Rückstand erkaltet und dann leise befeuchtet ist, über eine Glasplatte, auf welcher man einen Tropfen starken

[1]) Man muss aber, um sicher zu sein, alles Caffein zu erlangen, wie bereits früher gesagt, drei bis viermal mit neuen Mengen Benzin behandeln, und es darf die Flüssigkeit dabei nicht allzuviel freie Säure enthalten.

[2]) Auch hier müssen mehrmals neue Mengen des Amylalkohols angewendet werden, denn Amylalkohol löst auch nur ziemlich geringe Mengen des Alkaloides auf einmal.

[3]) Beim Brennen der Kaffeebohnen geht das Caffein nicht fort, in schwarzem Kaffee, wie derselbe z. B. bei Alkaloidvergiftungen als Antidot gereicht wird, kann man nach meiner Methode das Caffein leicht darthun.

Aetzammoniaks freiwillig verdunsten lässt. Ueberschuss von Ammoniak hebt die Reaction wieder auf. Wird Caffein mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dann die Flüssigkeit vorsichtig verdunstet, so hinterbleibt ein rothgelber Rückstand, der sich gegen Ammoniak wie der vorige verhält. Verdünnte Salpetersäure giebt, je nach der Concentration, verschiedene Zersetzungsproducte.

Sonstige Reactionen:

1. Aus concentrirten Lösungen des Caffeins fällt salpetersaures Silberoxyd weissen, kugelig-krystallinischen Niederschlag.

2. Sublimat fällt ebenfalls, wie schon früher angezeigt, Krystallmassen, die sehr charakteristisch sind.

3. Chlorpalladium fällt gelben, schuppigen Niederschlag.

4. Alkoholische Lösung von Caffein giebt mit Quecksilbercyanid krystallinischen Niederschlag.

§. 319. **Theobromin** bildet ein farbloses Krystallpulver (2 und 2gliedr. Syst.). Es ist bittrer als das Caffein, sublimirt zwischen 290°—295° C., ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzin noch weniger löslich als in Wasser, in Chloroform und warmem Amylalkohol etwas leichter, in Petroleumäther nicht löslich.

In verdünnten Säuren löst es sich; seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich ganz so wie Caffein.

Sonstige Reactionen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (nicht zu lange) gekocht, giebt es eine (filtrirt) farblose Flüssigkeit, welche die Haut rothbraun färbt und mit Magnesia indigblaue Farbe annimmt.

2. Kochendes Barytwasser entwickelt kein Ammoniak aus Theobromin.

3. Salpetersaures Silberoxyd verhält sich im Allgemeinen gegen Theobromin ebenso wie gegen Caffein. Sublimat giebt zwar auch einen Niederschlag, doch muss die Lösung des Theobromins concentrirter als beim Caffein sein.

Piperin (und Cubebin).

§. **320.** Auch diese Stoffe haben wir hauptsächlich nur deshalb hier zu betrachten, weil sie uns zufällig einmal bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufstossen könnten. Bekanntlich macht das Piperin einen Bestandtheil des schwarzen (cc. 2,5 %), weissen und langen Pfeffers aus. Das Cubebin kommt in den als Arzneimittel benutzten Cubeben (unreife Beeren der Cubeba officinalis Miq.) vor. Letzteres ist stickstofffrei, nicht giftig und überhaupt nur hier aufgeführt, weil es ähnlich einzelnen Alkaloiden abgeschieden werden kann, und mit einzelnen derselben in der Reaction gegen Schwefelsäure Uebereinstimmung zeigt [1]).

[1]) An dieser Stelle mag auch des Salicins, des glycosidischen Bestand-

§. 321. Das Piperin ist ebenfalls eines derjenigen Alkaloide, bei denen bei Befolgung meiner Abscheidungsmethode keine Gelegenheit zu Verwechslungen mit Strychnin etc. geboten ist. Einmal ist dasselbe selbst in säurehaltigem Wasser äusserst schwerlöslich, so dass kaum Spuren dieses Alkaloides in Lösung gehen werden, wenn man das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit verdünnter Säure behandelt. Sodann aber würden die geringen Mengen des Alkaloides, die etwa in der sauren wässrigen Flüssigkeit gelöst oder suspendirt wären, durch Schütteln derselben mit Benzin, Amylalkohol, Chloroform oder (allmählig) mit warmem Petroleumäther entzogen werden.

Wollte man das Piperin einmal aufsuchen, so müsste man den in saurem Wasser unlöslichen Rückstand des Objectes trocknen, pulvern, mit Alkohol von 90 bis 95 % Tr., der es leicht löst, heiss ausziehen, die filtrirte Tinctur unter Zusatz von Aetzkalk zur Trockne bringen und den hier erhaltenen Rückstand wieder mit Alkohol (Benzin oder warmem Petroleumäther) extrahiren. Beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther hinterbleibt es praehtvoll krystallinisch.

Das Piperin krystallisirt aus Alkohol etc. in gelblichen Krystallmassen, die dem rhombischen Systeme angehören. Es reagirt neutral und zeigt erst nach längerer Zeit im Munde scharfen Geschmack, den die alkoholische Lösung sogleich äussert. In Betreff des oben bereits mitgetheilten Verhaltens gegen Lösungsmittel ist noch hinzuzufügen, dass es in Aether schwerlöslich ist.

Ueber das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist schon früher die Rede gewesen. Es ist die hier eintretende Reaction ziem-

---

theiles verschiedener Weidenrinden, gedacht werden. Auch dieses, sowie seine Zersetzungsprodnete Saligenin und Saliretin, werden durch concentrirte Schwefelsäure (ziemlich schnell) intensiv roth gefärbt und könnten mit Veratrin und einigen anderen Alkaloiden verwechselt werden. Nach meinen Erfahrungen geht das Salicin, wo es in wässeriger Flüssigkeit vorliegt, in Petroleumäther, Benzin und Chloroform nicht über, weder wenn die Flüssigkeit saner, noch wenn sie alkalisch reagirt. Von Amylalkohol wird es sowohl saurer, wie auch alkalischer Lösung in kleiner Menge entzogen. Es kann durch den charakteristischen Geruch nach salicyliger Säure, den es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (c. 1:4) und chromsaurem Kali giebt, erkannt werden. Gelingt es, etwas der entstandenen salicyligen Säure abzudestilliren, so kann diese dadurch constatirt werden, dass man eine Spur neutralen Eisenchlorides zusetzt. Die Flüssigkeit muss violett gefärbt werden. Die Färbung mit der Schwefelsäure tritt auch bei Gegenwart von sehr wenig Salpetersäure ein, aber meist erst im Verlauf einiger Minuten. Eine Verwechselung mit Brucin ist schon desshalb nicht gut möglich. Vom Veratrin unterscheidet sich Salicin, abgesehen von den bereits angedeuteten Differenzen, auch noch durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, die beim Salicin keine solche Veränderungen wie beim Veratrin veranlasst (§. 348). Mit Fröhde'schem Reagens giebt Salicin schön violettrothe Lösung, deren Farbe viel beständiger ist, als die des Morphins. — Populin wird ebenfalls durch Schwefelsäure roth und durch Fröhde'sches Reagens violettroth gefärbt, doch nicht so lebhaft als Salicin. Aus einem sauren Auszuge von Pappelrinde (im Frühjahre gesammelt) kann man durch Behandlung, wie sie zur Isolirung von Alkaloiden vorgeschrieben worden, das Populin durch Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform fortnehmen.

lich charakteristisch, übrigens muss sie als die einzig brauchbare bezeichnet werden, die für dieses Alkaloid existirt.

§. **322.** Das **Cubebin** ist ebenfalls in Wasser sehr schwerlöslich, geht aber beim Auskochen von Cubeben mit schwefelsäurehaltigem Wasser theilweise in die Abkochung über. Letzterer wird es, auch wenn sie sauer reagirt, durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol, (schwierig durch) Petroleumäther entzogen. Nach dem Verdunsten hinterbleibt Cubebin als weisser oder gelblicher Rückstand. Es schmilzt bei 100 °— 105 °, ist in Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Sein Verhalten gegen Schwefelsäure ist bereits besprochen.

Auch der grössere Theil des Cubebins müsste, wenn er abgeschieden werden sollte, in dem mit säurehaltigem Wasser erschöpften Rückstande des Objectes ähnlich wie das Piperin aufgesucht werden.

Ein Uebergang des Cubebins in das Blut und eine Abscheidung desselben durch den Harn ist durch Bernatzik bewiesen worden.

Berberin[1])

§. **323.** will ich ebenfalls wegen seiner weiten Verbreitung in Pflanzen, deren Theile hie und da zu arzneilichen Zwecken benutzt werden[2]), (Wurzel von Berberis vulgaris L. und radix Columbo, d. i. Wurzel von Cocculus palmatus De C., ferner Wurzel der Hydrastis canadensis L. und Xanthorrhiza apiifolia Herit. und vielen anderen) hier anschliessen.

§. **324.** Dieses Alkaloid geht weder aus der sauren wässrigen Lösung seiner Salze, noch aus der durch Ammoniak alkalisch gemachten vollständig in Benzin, Chloroform oder Amylalkohol über, mengt sich aber in kleinen Mengen allen den verschiedenen Auszügen dieser Lösungsmittel bei. Petroleumäther nimmt es nicht auf. Wir würden, wenn wir dieses Alkaloid aufsuchen wollten, es theilweise in dem wässrigen Auszuge finden, der durch Benzin etc. anfangs bei Gegenwart von Säure, dann bei Gegenwart von Ammoniak erschöpft worden. Wäre es in irgendwie grössseren Mengen vorhanden, so würde es sich schon durch seine gelbe Farbe zu erkennen geben.

Wollte man es isoliren, was übrigens, da dieses Alkaloid nicht giftig ist, kaum vorkommen wird, so müsste man den ähnlich wie oben beim Cu-

---

[1]) Die ursprünglich als Xanthopikrit und Hydrastin benannten Stoffe, auch das Jamaicin sind als mit Berberin identisch erkannt. Der Name „Hydrastin" ist später auf ein zweites, in der Hydrastis canadensis nachgewiesenes, farbloses Alkaloid übergegangen. Auch in der Berberis vulgaris kommt ein zweites farbloses Alkaloid, das Oxyakanthin vor. Ueber diese beiden letzteren habe ich leider bisher keine Erfahrungen sammeln können.

[2]) Ueber die Wirkung vergleiche Albers in Virchows Arch. f. path. Anatom. B. 120 p 304.

rarin behandelten Auszug zur Trockne bringen, mit Weingeist auskochen, den Weingeist verdunsten und den Rückstand kalt mit absolutem Aether behandeln. Letzterer muss das Berberin ungelöst lassen.

§. 325. Dieses Alkaloid krystallisirt wasserhaltig, giebt über 100° sein Wasser ab, schmilzt bei etwa 120° zu rothbrauner Harzmasse, kann bei höherer Temperatur sublimirt werden und reagirt neutral. Kaltes Wasser löst es schwierig, Alkohol leichter, Benzin schwer, Petroleumäther und Aether gar nicht. Die Lösungen besitzen kein Rotationsvermögen, sie schmecken bitter, die wässrige Lösung giebt das Alkaloid an Kohle ab und Alkohol entzieht es der letzteren wieder.

Mit vielen Säuren verbindet es sich zu in Wasser mit goldgelber Farbe löslichen Salzen. Diese sind meistens (besonders das Sulfat) in reinem Wasser leichter löslich, als in säurehaltigem. Aus den sauren Lösungen fällt Ammoniak das Alkaloid nicht, Kalihydrat fällt in braunen Harzklumpen.

Ueber das Verhalten des Berberins gegen Schwefelsäure und Erdmann'sches Reagens ist bereits die Rede gewesen.

Sonstige Reactionen:

1. Die wichtigste Reaction ist die schon oben besprochene gegen Jod. Eine alkoholische Lösung mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt, giebt einen grünglänzenden, flimmernden Niederschlag, in dem sich mikroskopisch rothbraune, ins Violette spielende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin und farblose Krystalle von Bijodberberin nachweisen lassen; erstere polarisiren das Licht. Wenn hier allenfalls Verwechslungen mit Narcein möglich wären, so ist dies doch farblos.

2. In den Lösungen des salzsauren Berberins bringt Chlorgas anfangs rothe Färbung, dann braunen, flockigen Niederschlag hervor.

3. Chlorsaures Kali fällt aus den Lösungen des salzsauren Berberins gelben voluminösen Niederschlag.

4. Gelbes Blutlaugensalz fällt grünlich-braune Nadeln, Rhodankalium grüngelben Niederschlag.

5. Sublimat fällt aus warmer alkoholischer Lösung nicht, beim Erkalten bilden sich gelbe Krystalle. (Verhalten in wässriger Solution vergl. §. 286. 11.)

§. 326. Trennung von Strychnin, Cinchonin und Theobromin ist durch warmes Wasser, von Brucin und Piperin durch Petroleumäther, von Chinin, Chinidin und Cubebin durch Aether, von Caffein durch Fällen mit Kalihydrat aus wässriger Lösung zu versuchen.

Emetin.

§. 327. Der wirksame Stoff in der Brechwurzel (Radix Cephaelis Ipecacuanhae Willd.), ausserdem auch in anderen brechenerregenden Droguen, der Radix Ipecacuanhae striata od. nigra (Psychotria emetica L.), alba oder farinosa (Richardsonia scabra St. Hil.), vielleicht auch in den Wurzeln der Jonidium Ipecacuanha Vent. etc vorhanden.

Wenn auch Vergiftungen an Menschen bisher mit diesem Stoffe wohl nicht versucht worden sind, so kann derselbe dennoch hier nicht übergangen werden, da er in Form von Brechmitteln häufig gerade bei vermutheten Vergiftungen dargereicht wird und leicht bei Untersuchung des Erbrochenen, welches ja bei so manchen Vergiftungsuntersuchungen ein wichtiges Object bildet, abgeschieden werden könnte. In derartigen Fällen könnte es zu der Vermuthung Anlass bieten, dass eine Vergiftung mit einem andern Alkaloide vorliege.

§. 328. Diese Befürchtung gewinnt umsomehr an Bestand, als nach meinen Erfahrungen das Emetin leicht nach den von mir angegebenen Abscheidungsmethoden gewonnen werden kann. Während es in saurer wässriger Lösung sich dem Gelöstwerden durch Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol widersetzt, geht es aus alkalisch gemachter Lösung leicht in diese Flüssigkeiten über. Es wäre demnach zunächst bei Einhaltung des im §. 287 besprochenen Ganges Gelegenheit zu Verwechselung mit Strychnin, Brucin, Chinin, Veratrin etc. geboten. Um einer solchen Verwechslung vorzubeugen, ist beachtenswerth, dass das Emetin in absolutem Alkohol leicht löslich ist und dadurch vom Strychnin sich trennen liesse. Es wird ferner, wo es mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst worden ist, aus dieser Lösung durch Ammoniak sogleich gefällt, und im Ueberschuss desselben nicht gelöst, was zur Trennung von Brucin Gelegenheit bietet. Vom Chinin unterscheidet es sich dadurch, dass es mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt nicht grün wird, vom Veratrin durch das Ausbleiben der rothen Färbung, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird. Einen zweckmässigen Weg, um das Emetin vom Chinin bei gemeinsamem Vorkommen zu trennen, kann ich nicht angeben. Aus concentrirten wässrigen Lösungen mit Veratrin kann man durch Fällen mit saurem kohlensauren Natron das Emetin fortschaffen.

§. 329. Das Emetin kommt als weisses Pulver[1]) in den Handel. Landerer will es würfelförmig krystallisirt erhalten haben, ich habe es beim Verdunsten seiner Lösungen in Petroleumäther, Benzin, Alkohol etc. nur amorph hinterbleiben sehen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem etwas, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässrige Lösung soll kein Rotationsvermögen besitzen; wenn ich es aus Ipecacuanha nach der früher genannten Methode abscheiden liess, so zeigte die saure wässrige Lösung (der etwas unreinen Substanz) stets deutliche Fluorescenz in Blau. Emetin schmeckt unangenehm kratzend; es reagirt alkalisch. Bei 50° schmilzt es. Ebenso wie durch Ammoniak wird es auch durch Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron aus saurer schwefelsaurer Lösung fast vollständig gefällt. Seine Salze sind wenig beständig, meist ohne Neigung zum Krystallisiren.

Das Verhalten gegen die Gruppenreagentien ist bereits besprochen. Ein gutes Specialreagens für Emetin fehlt. Wenn man die Identität eines abgeschiedenen Alkaloides mit Emetin beweisen wollte, müsste man zum

[1]) Neben dem sogenannten „Emetinum purum" wird in der Medicin hie und da noch ein mit vielen fremden Stoffen verunreinigtes „Emetinum coloratum" benutzt.

physiologischen Experiment greifen. Es würden allerdings schon sehr kleine Mengen des Giftes genügen, bei einer Katze Erbrechen hervorzurufen, doch müsste man überzeugt sein, dass Veratrin, welches ebenfalls stark brechenerregend wirkt, abwesend sei.

Atropin (Daturin[1]) und Hyoscyamin.

§. **330.** Atropin ist in allen Theilen der Atropa Belladonna L. und der Datura Stramonium L. nachgewiesen. Wahrscheinlich findet es sich ausserdem auch noch in einer Reihe nah verwandter Pflanzen, namentlich solchen der Gattung Datura. Hyoscyamin ist bisher nur im Kraute und den Samen der Hyoscyamus niger L. aufgefunden. Bei der mannigfach medicinischen Anwendung, die die genannten Alkaloide, die Pflanzentheile, welche sie führen (radix und herba Belladonnae, herba und semen Stramonii, herba und semen Hyoscyami), und die Präparate, die aus diesen bereitet werden (Extracte, Tincturen etc.), in der Medicin finden, ist zu zufälligen Vergiftungen Anlass geboten. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmordversuche (z. B. mit Atropinlösungen, die vom Arzte bei Augenleiden verordnet waren, auch mit Stramonium und Hyoscyamus) sind nicht selten vorgekommen. Endlich ist des zufälligen Genusses von Beeren der Atropa Belladonna (Tollkirschen) zu gedenken, der namentlich Kindern und Personen, welche sie aus Unkenntniss mit anderen Früchten verzehrt hatten, nicht selten das Leben gekostet hat.

§. **331.** Die giftige Wirkung der hier vorliegenden Alkaloide tritt beim Menschen nach ziemlich geringen Dosen ein; einzelne Thiere (Kaninchen) ertragen, wenigstens von Atropin, grössere Mengen ohne Schaden. Das Nähere über die Wirkungsweise ist in den Handbüchern der Toxicologie einzusehen.

Dass Atropin ins Blut übergeht, dass es mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird, lässt sich nachweisen. Ebenso habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Koppe[2]) für Kaninchen den Uebergang des Atropins in den Harn dargethan, während von anderer Seite auch für Menschen ein solcher Uebergang in den Harn behauptet wird. Jedenfalls erfolgt die Abscheidung des Giftes auf diesem Wege recht schnell, so dass man nur in den ersten Stunden nach der Intoxication, dann aber auch ziemlich sicher, hoffen darf, das Gift nachzuweisen. Da meistens die Vergiftungen mit

---

[1]) Ich betrachte vorläufig auf die Autorität Planta's hin Atropin und Daturin für identisch, trotzdem Sehroff behauptet, dass die physiologisehe Wirkung des aus Datura bereiteten Präparates eine stärkere als des aus Atropa dargestellten sei, und trotzdem Erhard Differenzen in der Krystallform der aus ihnen dargestellten Salze nachgewiesen. (Vgl. Neues Jahrb. f. Ph. 1866. H. 6.)

[2]) Vergl. die Inaugural-Diss. des Letzteren: „Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung", Dorpat 1866, und mein Referat über diese Arbeit in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 5. p. 92.

Atropin, falls ärztliche Hülfe geleistet werden kann, nicht tödtlich verlaufen, so ist auf dieses Moment besonderes Gewicht zu legen. In den Faeces konnten wir, wenigstens bei Kaninchen, nur sehr geringe Spuren des Giftes auffinden. Auch im Blute von Kaninchen und Katzen, denen wir Atropin innerlich beigebracht und die wir später getödtet hatten, waren nur geringe Spuren des Giftes vorhanden. Es scheint, als ob das ins Blut aufgenommene Gift bald durch die Nieren fortgeschafft werde. Leber, Hirn und andere Organe enthielten an Atropin so viel, als man nach dem grösseren oder geringeren Blutgehalte dieser Organe erwarten durfte. Da das Hirn sich immer hyperämisch zeigte, so war es hier reichlicher, und da wir die Milz stets anämisch fanden, in diesem Organ weniger reichlich nachweisbar. Den Tractus intestinalis betreffend, kann ich nur so viel sagen, dass bei Kaninchen und Katzen bald der grössere Theil des Giftes noch im Magen, bald in den oberen Theilen des Darmes aufgefunden wurde, jenachdem längere oder kürzere Zeit verflossen war. Bei Kaninchen, die eine Zeit lang mit Atropin gefüttert waren, fand sich im Muskelfleische soviel Atropin, dass dieses bequem quantitativ bestimmt werden konnte. Dieser Umstand ist immerhin beachtenswerth, da bekanntlich Kaninchen ohne Schaden sich von den Blättern der Belladonnapflanze nähren können [1]).

Von den Symptomen der Atropinvergiftung, hinsichtlich welcher Dr. Koppe in der citirten Dissertation das Wichtigere aus der Literatur zusammengestellt hat, will ich nur auf die starke Mydriase, welche sowohl bei innerlicher Anwendung, als bei äusserlicher Application auf das Auge beobachtet wird, aufmerksam machen. Letztere, die Wirkung bei äusserlicher Application, theilt mit dem Atropin von allen bekannten Alkaloiden nur das Hyoscyamin [2]).

Das Hyoscyamin ist chemisch sehr wenig genau untersucht worden und es sind bisher noch keine physiologischen Experimente mit zuverlässig reinem Alkaloid angestellt worden. Es soll nach Schroff schwächer als das Atropin wirken, was aber in Bezug auf die mydriatische Wirkung nach meinen Erfahrungen nicht zutrifft. Wenigstens scheint mir die Wirkung des Hyoscyamins auf die Pupille länger anzudauern, als die des Atropins. Hyoscyamin scheint im Bilsenkraute nur in ziemlich geringer Menge vorhanden zu sein und der Gehalt scheint je nach den Wachsthumsbedingungen stark zu wechseln. Ueberhaupt kenne ich keine Untersuchungen, durch die der Alkaloidgehalt der oben genannten drei Giftpflanzen zuverlässig festgestellt wäre.

§. 332. Die Abscheidungsmethode für Alkaloide mit Benzin liefert auch das Atropin, sofern man nur stets mit warmen Flüssigkeiten operirt. Letzteres ist nöthig, weil Atropin leicht in der

---

[1]) Ueber einen Process, bei dem dieser Umstand das Urtheil der Richter leitete, siehe Pharmaceutical Journal and Trans. 1865. Septemberheft.

[2]) Vergl. Pelikan in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1. p. 13.

Kälte aus seiner Lösung in Benzin heraus krystallisirt. Sogar aus denjenigen Lösungen, die kalt bereitet sind, scheidet es sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen häufig in langen, haarförmigen Krystallen aus

Letzterer Umstand bewog mich, in Gemeinschaft mit Dr. Koppe nach einer anderen Methode zu suchen, bei der keine Besorgniss von Verlusten, namentlich dort, wo weniger Geübte arbeiten, vorliegt. Die Methode von Erdmann-Uslar gab uns qualitativ ziemlich befriedigende, quantitativ ungenügende Resultate.

Die zwei- bis dreimalige Extraction des Objectes mit saurem Wasser liefert zwar das Alkaloid vollständig in Lösung, der es, nachdem (nach §. 287) gereinigt und neutralisirt worden, durch Amylalkohol völlig entzogen wird, und ebenso erfolgt der Uebergang aus letzterem in saure wässrige Flüssigkeit, falls diese auf 50°—60° C. erwärmt worden, so vollständig, dass aus den erschöpften Flüssigkeiten nicht mehr soviel Alkaloid gewonnen werden kann, um die Pupille einer Katze zu erweitern. Indessen wurde stets viel weniger Alkaloid wieder erhalten, als in das Object gebracht war (etwa 40% bei Anwendung von 0,05 Gramm). Das von Erdmann-Uslar empfohlene Eindampfen des ersten wässrigen Auszuges nach dem Neutralisiren mit Ammoniak hatten wir von Anfang an vermieden, so dass an eine Zersetzung nicht wohl gedacht werden konnte. Als Grund dieser Erscheinung wurde ermittelt, dass beim Verdunsten des letzten Amylalkoholauszuges, dessen Gewicht, falls man sicher sein wollte, dass alles Alkaloid in ihn übergegangen, immerhin 30 bis 60 Gramm betrug, Atropin verflüchtigt, theilweise auch zersetzt werde. Das so durch Wärme veränderte Atropin dilatirt allerdings noch die Pupille, aber es ist amorph und hat einen veränderten Wirkungswerth gegen Mayer'sche Jodquecksilberlösung. Auch wenn der Rückstand in Alkohol gelöst wird, bleibt es, verdunstet, wieder amorph zurück. Während 1 CC. des Mayer'schen Alkaloidreagens 0,0193 Gr. des uns vorliegenden Atropins (wenn dies in 200 Theilen Wasser gelöst war) fällte, so wurden von amorphem nur 0,014 Gr. präcipitirt.

Wir haben das Erdmann-Uslar'sche Verfahren dahin abgeändert, dass allerdings das erste Mal das Alkaloid in Amylalkohollösung gebracht wurde, aus diesem wieder in saures Wasser und aus letzterem, nachdem es wieder alkalisch gemacht war, in Aether. Der im Wasser gelöst gebliebene Amylalkohol, der beim Behandeln der alkalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit mit Aether in diesen übergegangen wäre und später wieder Unannehmlichkeiten veranlassen musste, wurde dadurch ausgeschlossen, dass man die saure wässrige Lösung vor der Neutralisation mit Aether, besser Chloroform ausschüttelte. Besondere Versuche haben dargethan, dass weder Chloroform, noch Amylalkohol aus (schwefel-)saurer wässriger Lösung das Alkaloid aufnehmen. Aether löst kleine Mengen der wässrigen Flüssigkeit und mit diesen auch Spuren von Atropin.

Um sicher zu sein, dass alles Alkaloid entzogen worden, muss man 3—4mal neuen Aether anwenden. Die vereinigten Aethermengen werden

alsdann 1—2mal mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, letzteres abgehoben und der Aether verdunstet.

Der Rückstand, der auf diese Weise gewonnen wird, ist wohl stets farblos, meist krystallinisch, enthält aber bisweilen noch sehr geringe Spuren von schwefelsaurem Ammoniak, welches dadurch leicht entfernt werden kann, dass man aus dem Rückstande das Atropin mit absolutem Alkohol auszieht, der das schwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt. Ich würde jetzt bei einer hieher gehörigen Untersuchung den Aether durch Chloroform ersetzen. Petrolenmäther kann bei der Abscheidung des Atropins nicht gebraucht werden.

Bei Untersuchung von Blut fanden wir es zweckmässig, dasselbe sogleich mit verdünnter Schwefelsäure (100 Blut 15—20 CC. verdünnter Säure) zu mengen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen zu lassen, die weichen Coagula im Mörser zu verreiben, dann einige Stunden in der Wärme zu digeriren, zu coliren, und dann weiter nach der obigen Methode zu verfahren. Milz, Leber, Muskeln wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser so lange digerirt, bis sie sich im Mörser vollständig in gleichmässigen Brei verreiben liessen.

Harn lieferte meist schon dann einen farblosen Rückstand, welcher die nöthigen Reactionen auf das Alkaloid gestattete, wenn man ihn mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzte, bis stark saure Reaction eingetreten, dann mit Amylalkohol 1—2mal, dann ebenso mit Aether 1—2mal extrahirte, endlich die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch machte, und mit frischem Aether 2—3mal auszog, den abgehobenen Aether aber, nachdem er mit destillirtem Wasser gewaschen worden, verdunstete.

§. **333**. Aus einem künstlichen Speisebrei konnten wir noch, nachdem er $2^1/_2$ Monate im warmen Zimmer gestanden und stark in Fäulniss übergegangen war, Atropin abscheiden.

§. **334**. Atropin bildet glänzend krystallinische Massen, die wenig über 90° C. schmelzen und nun eine klare Flüssigkeit bilden, welche letztere, bei raschem Erkalten völlig amorph erstarrt, bei langsamem theilweise wiederum krystallinisch wird. Dass es sich beim Erwärmen (wenig über 95°) zersetzt, ist schon oben erwähnt. Bei 140° soll es theils unzersetzt verflüchtigt werden; mit Wasserdämpfen und mit den Dämpfen des Amylalkohols verflüchtigt es sich ebenfalls; nicht mit den Dämpfen des Aethers, Alkohols, Chloroforms und Benzins. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, schmeckt stark bitter und lenkt pol. Licht nach links ab.

Es ist in 300 Theilen kalten Wassers und in 58 Theilen kochenden Wassers löslich. Thierkohle entzieht es dieser Lösung. Weingeist löst fast in jedem Verhältniss, beim Verdunsten der Lösung hält es mit grosser Energie Alkohol zurück. Käuflicher Aether löst in der Kälte 3,6038 %[1]), Benzin anfangs grössere Mengen, scheidet sie aber, wie schon oben gesagt, bald wieder ab und zwar in langen haarförmigen Krystallen[2]). In der Flüssigkeit bleiben 2,339 % gelöst. Amylalkohol löst scheinbar fast in allen Verhältnissen, Chloroform nach M. Pettenkofer 51 %, nach Schlimpert 33 %.

In säurehaltigem Wasser löst sich Atropin leicht; aus concentrirten Lösungen

[1]) Andere Autoren geben die Löslichkeit in Aether geringer an, als Koppe sie fand.
[2]) Vergl. mein Referat a. a. O.

wird es durch Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien theilweise abgeschieden, löst sich dann aber im Ueberschusse von Ammoniak. Von den Salzen des Atropins, die in die Medicin Eingang gefunden, ist das Atropinum sulfuricum und das (terpentinartige) Atropinum valerianicum zu nennen.

Bei allen Versuchen, bei denen man das Atropin unverändert erhalten will, ist Gegenwart von ätzenden Alkalien, Kalk- und Barythydrat zu vermeiden, da nach den Erfahrungen von Kraut und Lossen unter Einfluss dieser das Atropin zu Tropin und Tropasäure gespalten wird. Längeres Erwärmen mit verdünntem wässrigem Ammoniak auf etwa 50 ° C. scheint ohne Schaden ertragen zu werden. Erhitzen mit concentrirten Säuren wirkt zersetzend.

Den bis dahin bekannt gewesenen Reactionen, aus denen auf die Gegenwart von Atropin geschlossen werden kann, kann ich keine neue hinzufügen. Auch von den bisher in der Literatur verzeichneten Erkennungsmitteln, die Koppe und ich aufs Neue geprüft haben, haben die meisten für die Constatirung des Alkaloides wenig Werth, Letzteres theils weil die betreffenden Reactionen auch bei anderen Alkaloiden unter gleichen Umständen ähnlich eintreten, theils, weil sie nicht scharf genug sind, oder zu viel Aufwand an Material erfordern. Dies gilt besonders von den Reactionen der Gerbsäure, Antimonphosphorsäure, Wolframphosphorsäure, Molybdänphosphorsäure (auch die von Trapp für diese beschriebene Reaction scheint mir nicht so scharf zu sein, um den Namen einer specifischen zu verdienen), des Jodquecksilberkaliums, Jodwismuthkaliums, des Platinchlorides und Goldchlorides, der Jodtinctur, des Quecksilberchlorides und der Pikrinsäure. Wenn Helwig dem mikroskopischen Verhalten des Atropins gegen letztere besonderes Gewicht beilegt [1]), so kann ich mich schon deshalb nicht ganz mit ihm einverstanden erklären, weil es mir unmöglich ist, aus der Beschreibung des genannten Autors zu ersehen, welcher Theil der Reaction dem Alkaloid eigenthümlich, welcher einem Ueberschusse der angewendeten Pikrinsäure zugeschrieben werden muss. Das von Hinterberger [2]) beschriebene Verhalten einer alkoholischen Atropinlösung gegen Cyangas fanden wir allerdings vollkommen bestätigt, indessen ist zum Zustandekommen der Reaction erforderlich, dass man eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung zur Verfügung hat. Es hat uns nicht gelingen wollen, die Reaction für so kleine Mengen des Atropins, als man sie bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen meist nur vor sich hat, nutzbar zu machen. Was nun endlich die von Gulielmo [3]) beobachtete Geruchsentwicklung, die man beim Erwärmen von Atropin mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet, anbetrifft, so gelingt es allerdings leicht, dieselbe herbeizuführen. Indessen hängt sie mit einer Zersetzung des Alkaloides zusammen, verlangt also einen gewissen Aufwand des bei solchen Untersuchungen so schätz-

[1]) a. a. O. p. 60.
[2]) Wiener Acad. Ber. 7. p. 433.
[3]) Wittstein, Vierteljahrsschr. Jahrg. 12. p. 219.

baren Materials, gestattet dabei aber nur vorübergehend einem oder wenigen Beobachtern die rein subjective Wahrnehmung. Wie das Urtheil bei solchen Gelegenheiten je nach der Subjectivität des Beobachters verschieden ausfällt, beweist schon der Umstand, dass Gulielmo den Geruch als den Orangeblüthen ähnlich beschreibt, während wir und Andere durch denselben weit mehr an Blüthen des Prunus Padus und Otto an die der Spiraea Ulmaria erinnert wurden. Uebrigens tritt der Geruch schärfer hervor, wenn man das Alkaloid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder (nach Herbst) molybdänsaurem Ammon einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. Sehr wichtig bleibt der Recurs zum physiologischen Experimente, um die Mydriase zu beobachten, die Atropin hervorbringt. Wie schon oben gesagt, theilt nur das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft, bei äusserlicher Application die Pupille eines Säugethieres zu erweitern. Beim Hyoscyamin tritt diese Wirkung etwas langsamer ein, ist aber nachhaltiger, als beim Atropin. Aconitin, von dem man ähnliche Wirkung so oft behauptet, besitzt dieselbe nach Pelikan nicht. Wir haben mit Aconitin, welches nach der oben besprochenen Methode aus Herba Aconiti abgeschieden war, diese Angabe bestätigt gefunden.

§. 335. Bis eingehendere Versuche angestellt worden, bleibt uns, wenn wir ein Alkaloid bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden, welches die Pupille dilatirt, die Frage offen, welches von beiden, Atropin oder Hyoscyamin, vorliege. Da beide starke Gifte, so macht dies nichts aus, so lange man nur constatiren soll, dass eine Vergiftung vorliege. Zur Klärung der Umstände, unter denen die letztere stattgefunden, ist es allerdings von grösster Bedeutung, unzweifelhaft darthun zu können, ob eins oder das andere dazu angewendet worden.

§. 336. Soll die Frage beurtheilt werden, in welcher Menge das Atropin in einem Untersuchungsobjecte noch vorhanden, so kann man dieselbe entweder dadurch lösen, dass man das bei möglichster Umgehung aller Verlustquellen nach obiger Methode abgeschiedene Alkaloid bei 95° C. trocknet und wägt, oder dass man das abgeschiedene Alkaloid wieder in verdünnter Schwefelsäure löst und in der Lösung mittelst Mayer'scher Jodquecksilberlösung titrirt.

Soll letzterer Weg gewählt werden, so sind einzelne Vorsichtsmassregeln nicht ausser Acht zu lassen, falls man nicht zu ganz falschen Resultaten kommen will. Mayer giebt an, dass ein CC. seiner Lösung 0,0145 Gramm Atropin anzeigen. Wie die von uns angestellten Versuche ergeben haben, ist der Verbrauch an Quecksilberlösung, die zu vollständiger Fällung des Atropin nothwendig, je nach der Concentration der Flüssigkeit, ein verschiedener.

Es ist ferner nicht ohne Einfluss auf die Menge der zur Fällung nothwendigen Quecksilberlösung, ob man dieselbe schnell oder langsam zutreten lässt. Lässt man schnell in die Atropinlösung kommen, so fällt der Atropinniederschlag amorph und nimmt erst nach 24 Stunden krystallini-

sche Structur an. Lässt man langsam Tropfen für Tropfen in die Flüssigkeit gelangen, deren Concentration möglichst genau 1 : 200 sei, so fällt der Niederschlag sofort deutlich krystallinisch, die Flüssigkeit wird bald klar und man kann das Ende der Operation gut beobachten [1]).

Endlich muss ich darauf hinweisen, dass wir im Handel verschiedene Sorten Atropin vorgefunden, die von einander in ihrem Wirkungswerth gegen Mayer'sche Lösung abweichen. Von zwei aus verschiedenen Quellen bezogenen Sorten des Alkaloides entsprachen bei 200maliger Verdünnung resp. 0,0096875 und 0,00962 37 Gramm 1 CC. der mit gleichem Volumen Wasser verdünnten Quecksilberlösung (also 0,0193 Gr. 1 CC. der Originallösung); von einer aus dritter Quelle verlangten 0,001652 Gr. 1 CC. der Originallösung. Vorläufig glaube ich zu der Ansicht berechtigt zu sein, dass die beiden ersten Proben reiner waren als die letztere, und dass für die angegebene Verdünnung die Zahl 0,00193 Gramm das Quantum reinen Atropins ausdrückt, welches 1 CC. der Mayer'schen Originallösung entspricht.

Ich glaube vorläufig aus einer grösseren Versuchsreihe schliessen zu dürfen, dass für die angegebene Verdünnung und bei langsamem Zusatz des Reagens die Resultate mit der Mayer'schen Flüssigkeit so weit übereinstimmend gefunden werden, dass die Differenzen in der Gränze der Beobachtungsfehler liegen. Ja ich glaube, dass man, unter Berücksichtigung der angegebenen Punkte, sogar den Titrirversuch wird benutzen können, um mit seiner Hülfe weitere Bestätigung darüber zu erlangen, dass ein von uns aufgefundenes, die Pupille erweiterndes Alkaloid wirklich Atropin sei.

§. **337.** Hätte man einmal durch Ausschütteln mit Benzin Atropin (Hyoscyamin) mit Strychnin oder Brucin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Emetin gemeinschaftlich gewonnen, so könnten Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin durch Ausschütteln mit Petroleumäther aus alkalischer Lösung abgetrennt werden. Letzterer nimmt Atropin nicht auf. Vom Cinchonin könnte man mittelst Aether befreien und vom Chinidin und Emetin durch Behandlung einer nicht zu concentrirten sauren wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak. Letzteres würde Atropin nicht fällen. Wie von Caffein, Theobromin, Piperin, Cubebin, Curarin getrennt werden kann, geht schon aus dem früher Gesagten hervor.

---

[1]) Durch eine Tüpfelprobe, wie ich sie für die quantitative Bestimmung des Brucins und Strychnins vorgeschlagen, lässt sich das Ende des Versuches nicht bestimmen, da, wenn man auf eine Glasplatte Atropinlösung bringt, ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit in diesem eine Trübung verursacht, selbst dann, wenn in ihr durch ferneren Zusatz von Quecksilberlösung noch ein Niederschlag erfolgt. Bekanntlich ist der Niederschlag von Atropin in Wasser nicht ganz unlöslich; möglich dass verschiedene Verbindungen mit dem Jodquecksilber mit grösserem und geringerem Atropingehalt existiren, von denen die atropinreichere die schwerer lösliche ist, und dass dies die genannte Erscheinung erklären könnte.

§. 338. Was nun endlich die Frage anbetrifft, mit was für einer Atropin (Daturin) haltenden Substanz die geschehene Vergiftung ausgeführt, so können zu ihrer Entscheidung folgende Erfahrungen benutzt werden.

1. Wenn eine Intoxication mit den Früchten der Tollkirsche geschehen, so wird man bei Durchsicht von Erbrochenem, Magen und Darminhalt, Faeces wohl nie die Samen dieser Pflanze vergeblich suchen. Dieselben sind durch ihre nierenförmige Gestalt (Fig. 15), die centrale Lage und fast hufeisenartige Form des Embryo (n o), ihre graue Farbe, ihre Grösse (etwa 2 Mm. Länge, 1½ Mm. Breite) und ihre höckerige Oberfläche charakterisirt. Diese Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wildwachsenden Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc., unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der Atropa von denen der Datura (4—5 Mm. lang, mattschwarz) und des Hyoscyamus (1—1,5 Mm. lang und graubräunlich) [1]) zu unterscheiden.

Fig. 13.

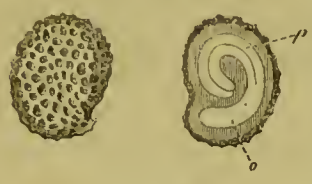


Fig. 14.

Fig. 15.

2. Der violettrothen Farbe, welche der Fruchtschale der Atropa Belladonna eigenthümlich ist, kann, wenn sie an Erbrochenem oder Mageninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist Letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoffe begegnen, der in saurem Wasser löslich, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter bereits beschriebene „Blauschillerstoff" ist auch in den Samen selbst und im Kraute der Atropa vorhanden. Bei Untersuchung des Herba Daturae und Hyoscyami ist uns ein solcher Stoff nicht aufgefallen. Der in den Samen der Datura und des Hyoscyamus vorhandene stark grünfluorescirende Stoff scheint auf diese Theile der Pflanzen beschränkt zu sein und sich leicht in starkem Weingeist zu lösen.

§. 339. Dass das Hyoscyamin auf dem beim Atropin angezeigten Wege aus Herba Hyoscyami gewonnen werden kann, haben directe Versuche ergeben. Auch hier kann Petroleumäther nicht das Benzin oder den Amylalkohol (Chloroform) ersetzen. Koppe und ich haben es aus Bilsenkraut als einen farblosen, theils amorphen, theils krystallinischen Rückstand erhalten, welcher gegen Jodquecksilber-Jodkalium sich wie Atropin

[1]) Fig. 14 Samen der Datura. Fig. 13 Samen des Hyoscyamus, beide nach Berg's Darst. off. Gew.

verhält (d. h. dessen Niederschlag, auch wenn er anfangs amorph sein sollte, allmählig krystallinisch wird) und der auch gegen unsere Wismuthlösung, gegen Molybdänphosphorsäure, Gerbsäure etc. wie Atropin reagirte. Eigenthümlich ist, dass wenn das Hyoscyamin auf das Auge einer Katze gebracht wurde, auch bei Anwendung kleinster Mengen niemals heftige krampfhafte Schlingbewegungen ausblieben, die wenige Secunden nach Application aufs Auge eintraten und 5—10 Minuten andauerten. Die Versuche waren so angestellt, dass auch nicht eine Spur des Giftes mit der Mundschleimhaut in Berührung kommen konnte. Bringt man einer Katze auch nur kleine Mengen des Giftes direct in den Mund, so treten jene Bewegungen ebenfalls ein; die dabei beobachtete reichliche Absonderung von Speichel dürfte nur Folge jenes mechanischen Schlingactes sein, da sie auch bei Application auf das Auge meist nicht fehlt [1]).

Aconitin.

§. **340.** Der narkotische Bestandtheil verschiedener Pflanzentheile der Gattung Aconitum (A. Napellus L. variegatum L. Stoerkeanum Reichenb. und Berg). Von officinellen Droguen führen dasselbe das herba und die tubera Aconiti. Unter den pharmaceutischen Präparaten, in denen das Alkaloid vorkommt, sind namentlich das Extractum und die Tinctura Aconiti zu nennen. Ueber die Chemie des Aconitins sind wir noch nicht soweit aufgeklärt, als es wünschenswerth wäre. Das, was man bisher für das reine Alkaloid hielt, hat sich bei neuerdings von Liégeois u Hottot [2]) angestellten Versuchen als ein Gemenge einer colloidalen und einer krystalloidischen Substanz erwiesen, die beide durch Dialyse von einander getrennt werden können und von denen wider Erwarten die erstere die grösste Wirksamkeit besitzt.

§. **341.** Auch über das Verhalten des Aconitins im thierischen Körper sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Schroff [3]) theilt darüber mit, dass es ausgezeichnet deprimirend auf die Herzthätigkeit wirke und dass es eine ungewöhnlich starke Urinsecretion veranlasse. Ersteres äussert sich in der Verlangsamung der Herzschläge, Abnahme des Blutdruckes, der allmählig schwierig werdenden Respiration, Temperaturabnahme, Cyanose. Der Tod ist, wie das namentlich aus Ver-

---

[1]) Hinsichtlich der Chemie des Hyoscyamins muss ich der Vollständigkeit halber auf eine neuere Arbeit Kletzinsky's (a. a. O.) hinweisen, der es rein erhalten haben will. Versuche, welche Herr Renard in meinem Laboratorium angestellt hat, lieferten vorläufig keine Bestätigung der von Kletzinsky gemachten Angaben.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 3. p. 521.

[3]) Prager Vierteljahrschrift f. pr. Heilkunde B. 11. II p. 129. — Wochenbl. d. Wiener Aerzte. Jahrg. 1. Nr. 18.

suchen Aschscharunow's [1]) hervorgeht, asphyktisch, nachdem die motorischen Ganglien des Herzens selbst paralysirt wurden. Dass das Gift durch das Blut im Körper verbreitet werde, ist wahrscheinlich, doch bisher, wenigstens auf chemischem Wege nicht nachgewiesen. Ebensowenig ist bisher ein Uebergang in den Harn dargethan. Die Pupillen mit Aconitin (innerlich gereicht) Vergifteter hat man mitunter erweitert gesehen, doch scheint dann gegen den Tod hin wieder Verengerung einzutreten.

Wenn einzelne Autoren auch von einer durch äusserliche Application von Aconitin bewirkten Erweiterung der Pupillen sprechen, so widerspricht das den Erfahrungen Pelikan's und Aschscharunow's (vgl. auch §. 334). Die sehr energischen giftigen Wirkungen, welche bei Anwendung des herba und namentlich der tubera Aconiti ferocis Wall. beobachtet wurden [2]), können nicht ohne Weiteres auf grösseren Gehalt an Aconitin zurückgeführt werden, sondern es muss in letzterer Pflanze wahrscheinlich ein ganz anderes Alkaloid angenommen werden. Da in einzelnen englischen Fabriken aus diesen Knollen das Alkaloid bereitet werden soll, so mag das die verschiedenen chemischen und physiologischen Eigenthümlichkeiten erklären, die man bei den einzelnen Aconitinsorten des Handels beobachtet.

Wenn man neben dem Aconitin in dem gewöhnlichen herba Aconiti (von Aconitum Napellus L. und variegatum L.) noch ein zweites Alkaloid aufgefunden haben wollte, dem man den Namen Aconellin beigelegt, so ist dieses später als identisch mit dem Narkotin erkannt worden. Ich habe es im hba Aconiti Nap. nicht nachweisen können. Im Aconitum Lycoctonum C. hat Hübschmann [3]) kürzlich zwei neue, vom Aconitin verschiedene Alkaloide aufgefunden, die er Acolyctin und Lycoctonin genannt hat. Ich habe in Bezug auf sie keine eigenen Erfahrungen sammeln können und muss auch im Hinblick auf das Lückenhafte, was über sie bisher in der Literatur niedergelegt ist, mich eines näheren Eingehens enthalten.

§. 342. Die Abscheidung des Aconitins aus Herba Aconiti ist mir sowohl nach der Methode, welche auf die Anwendung des Benzins oder Chloroforms basirt ist, als der speciell für Atropin empfohlenen gelungen. Aether und Amylalkohol entziehen aus sauren Flüssigkeiten Aconitin. Petroleumäther eignet sich für die Gewinnung des Alkaloides nicht. Aconitin resultirte bei Verarbeitung von blühend gesammeltem Herba Aconiti als eine weisse Masse, die kaum Anzeichen von Krystallisation erkennen lässt und die sich in verdünnter Schwefelsäure leicht löst.

---

[1]) Arch. f. Anatomie und Physiologie. Jahrg. 1866 p. 255. — Ueber einige Vergiftungen an Menschen ist auch nachzulesen Ogier Ward's Mittheilung in Britisch med. journ. Jahrg. 1860 und Strecker in Edinb. med. journ. Jahrg. 1861.

[2]) Ueber die Substitution der Tubera Jalapae durch diejenigen des Aconitum ferox vide Wittsteins Vierteljahrsschrift. Jahrg. 15. p. 40.

[3]) ibid. Jahrg. 15. p. 22. — Die Existenz eines anderen, von ihm Napellin genannten Alkaloides hat Hübschmann später selbst widerrufen.

§. **343.** Es soll in 200 Theilen kalten und 50 Theilen kochenden Wassers löslich sein, sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform lösen. Auch in Amylalkohol und Benzin löst es sich. Beim Verdunsten letzterer Lösungen bleibt es völlig amorph zurück. Im Petroleumäther ist Aconitin unlöslich. An der Luft verändert es sich nicht; bis gegen 98° C. erhitzt, beginnt es zu schmelzen und erstarrt dann zu einer amorphen, gelblichen, durchsichtigen Masse. Es reagirt alkalisch, löst sich in verdünnten Säuren, wird aus solchen (nicht zu verdünnten) Lösungen durch Ammoniak, Kali und kohlensaures Kali gefällt; durch saures kohlensaures Natron in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme abgeschieden, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt und nicht zu grosser Uebersehuss des Fällungsmittels zugesetzt war. Das Präcipitat mittelst Ammoniak löst sich in grösserem Ueberschuss des Fällungsmittels, das durch Kali und kohlensaures Kali erhaltene nicht. Aconitin giebt Salze, die wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen.

Ueber sein Verhalten gegen die Gruppenreagentien ist schon das Nöthige gesagt. Besonders beachtenswerth ist das Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen Goldchlorid, Gerbsäure und die Nichtfällbarkeit des Platindoppelchlorides. Auch der kermesfarbene Niederschlag, den Jodtinctur giebt, verdient einige Beachtung.

Von allen jenen Reactionen ist keine einzige so charakteristisch, dass sie dort Ausschlag zu geben vermöchte, wo die Frage vorliegt, ob Aconitin vorhanden oder nicht. Eine schärfere Reaction ist zuerst von Hasselt empfohlen worden. Aconitin wird beim vorsichtigen Erwärmen in einem Uhrgläschen mit 1—2 CC. officineller Phosphorsäure allmählig röthlich und dann, sehr behutsam (unter Umrühren und Aufblasen) weiter erhitzt, violett. Zwar tritt eine ähnliche Reaction nach Otto auch beim Digitalin und Delphinin ein, doch sind diese durch ihre Schwefelsäure-Bromwasser-Reaction ausgezeichnet, die beim Aconitin negativen Erfolg hat. Von einer Bestimmung des chemischen Wirkungswerthes gegen das Mayer'sche Reagens, wie ich solche für das Atropin empfohlen, kann ich mir vorläufig kein befriedigendes Resultat versprechen, da die Endreaction selbst in sehr verdünnten Lösungen schwer zu finden ist.

Auch bei diesem Alkaloide müssen physiologische Reactionen angestellt werden, um mit ihrer Hülfe die Identität zu constatiren. Es können dabei die schon citirten Arbeiten von Schroff und Aschscharunow als Grundlage dienen.

§. **344.** Unter den bisher besprochenen Alkaloiden könnten bei Benutzung unseres Abscheidungsverfahrens namentlich Chinidin, Cinchonin, Atropin und Hyoscyamin zu Verwechselungen Anlass bieten. Eine Unterscheidung des Aconitins von diesen kann, wo es sich um qualitativen Nachweis handelt, mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure ausgeführt werden, die das Aconitin allein schnell und deutlich färbt. Trennung vom Chinidin und Cinchonin wäre mit Hülfe von Platinchlorid möglich, welches diese beiden Alkaloide schon aus sehr verdünnten Lösungen fällt. Atropin wird zwar erst aus concentrirten Lösungen durch Platinchlorid niedergeschlagen, indessen doch immer noch aus solchen, die auf Aconitin ohne Wirkung sind.

Um wahrscheinlich zu machen, dass eine Vergiftung nicht mit dem reinen Alkaloide, sondern Theilen der officinellen Aconitumarten oder pharmaceutischen Präparaten aus denselben ausgeführt worden, könnte man versuchen, neben Aconitin im Untersuchungsobjecte Aconitsäure darzuthun.

Veratrin[1]).

§. 345. Veratrin ist der wirksame Bestandtheil der weissen Nieswurzel (Wurzelstock von Veratrum album und Lobelianum Bernh.) und der Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla Retz, und Sabadilla officinalis Brandt).

§. 346. Ueber die innerliche Wirkung dieses Alkaloides ist vorläufig nur so viel zu sagen, dass sie sich in einem starken Reiz auf Magen und Darm äussert, in Folge dessen Erbrechen, mildere und heftigere Entzündungserscheinungen eintreten. Bei Thieren hat man letztere bis zu vollständiger Gastroentritis vorschreiten sehen. Wie schon die anfangs eintretende Vermehrung und die später folgende Verlangsamung des Herzschlages andeutet, combiniren sich mit jenen localen Affectionen auch solche, welche für einen Uebergang des Giftes in das Blut sprechen [2]). Bei Vergiftungsversuchen mit Katzen, die unter meiner Leitung von G. P. Masing angestellt sind, konnte nach dem Tode leicht Veratrin im Blute nachgewiesen werden; ebenso im Harn, der vor dem Tode gelassen worden. Es wird sogar sehr schnell durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt. Für eine besondere Neigung der Leber, Milz, Pancreas, des Hirns, der Nieren etc. von dem Gifte zurückzuhalten, konnten keine Anzeichen gewonnen werden. In den Faeces haben wir es nicht nachweisen können. Bei Vergiftungen mit tödlichem Ausgange wird man wohl meistens noch einen Theil des Giftes im Magen oder oberen Theile des Darmes auffinden, darf aber auch das Blut nicht ausser Acht lassen. Da bei Vergiftungen mit Veratrin meist bald Erbrechen eintritt, so ist auch der Fall im Auge zu behalten, dass ein Theil des Giftes mit dem Erbrochenen wieder den Körper verlassen habe. Die vorliegenden Sectionsberichte sprechen häufig von einer beobachteten Hyperämie des Hirnes und der Hirnhäute, der Lungen und Nieren. Bei äusserlicher Anwendung (z. B. in Form des Unguentum Veratrini) bewirkt das Veratrin Prickeln,

---

[1]) Früher nannte Brandes dieses Alkaloid „Sabadillin". Später ging dieser Name auf eine zweite in geringer Menge in den Sabadillsamen vorhandene Pflanzenbase über. In der Nieswurzel ist neben Veratrin ebenfalls ein zweites Alkaloid, das Jervin, aufgefunden worden.

[2]) Ueber die physiologische Wirkung des Veratrins, namentlich eine Bestätigung früherer Vollsker'scher Angaben über seine Bedeutung als Muskelgift ist nachzulesen Guttmanns Mittheilung im Arch. f. Anat. u. Phys. 1866 p. 495.

stechenden Schmerz und endlich Kältegefühl an der betroffenen Stelle. Die geringsten Mengen von Staub dieses Alkaloides verursachen, wenn sie auf die Nasenschleimhaut gelangen, Schmerz und heftiges Niesen. Auf die Conjunctiva des Auges gebracht, äussert das Veratrin ebenfalls seine local reizende Wirkung im hohen Grade, doch prävaliren hier die Entzündungserscheinungen an der direct betroffenen Stelle. Es zeigt sich dabei allerdings mitunter Dilatation der Pupille oder ebenso auch umgekehrt Myose.

§. 347. Die Abscheidung des Veratrins gelingt nach den Methoden mittelst Petroleumäther, Chloroform, Amylalkohol oder Benzin leicht. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass ein Theil des Alkaloides bereits der sauren wässrigen Lösung durch Benzin, namentlich aber durch Chloroform und Amylalkohol entzogen wird. Da Petroleumäther das Alkaloid aus einer (schwefel-)sauren wässrigen Lösung nicht fortnimmt, so ist diese Flüssigkeit zur Abscheidung desselben besonders zu empfehlen, trotzdem die Löslichkeit in derselben nicht so bedeutend als z. B. die in Chloroform oder Amylalkohol ist. Beim Verdunsten der Lösung in Petroleumäther, Benzin oder Chloroform in der Wärme bleibt das Alkaloid als eine kaum gefärbte, harzig amorphe Masse zurück. Beim Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur zeigt es mitunter Anfänge von Krystallisation.

§. 348. Zur Erkennung des Veratrins kann noch namentlich auf folgende Eigenschaften Rücksicht genommen werden.

Es ist weiss, aus Weingeist und Aether krystallisirt es schwierig in farblosen Prismen, die an der Luft porzellanartig werden. Bei erhöhter Temperatur (etwa 115° C.) schmilzt es zu harzähnlicher Masse, bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise krystallinisch (vergl. oben), Es ist leicht löslich in Weingeist (in 3 Theilen) und Chloroform (etwa 2 Theile), etwas schwerer löslich in Benzin, Amylalkohol und in Aether (in etwa 10 Theilen), noch schwerer in Petroleumäther. Wasser löst nur sehr wenig. Verdünnte Säuren lösen leicht zu schwer krystallisirbaren Salzen. Aus der sauren Lösung wird es durch Kali, Natron, Ammoniak und Alkalicarbonate anfangs amorph präcipitirt. Doch wird der Niederschlag allmählig krystallinisch. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich; nur kalte Ammoniakflüssigkeit nimmt kleinere Mengen auf, die sich beim Erhitzen wieder abscheiden. Saure kohlensaure Alkalien fällen in der Kälte nicht, in der Hitze vollständig.

Ueber das höchst charakteristische Verhalten des Veratrins gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens etc., sowie über das Verhalten dieses Alkaloides gegen Mayer'sches Reagens ist schon in §. 286. (16. a. c. h u. 4) gesprochen. Die schöne rothe Färbung, welche in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure allmählig, oder auf vorsichtigen Zusatz von etwa dem gleichen Volum Bromwasser sogleich, eintritt, kann mit der Brucinreaction nicht verwechselt werden. Einer Verwechselung mit Salicin, Populin, Colocynthin und Syringin ist durch deren Reaction gegen Fröhde's Reagens, gegen Oxydationsmittel und durch die Salzsäurereaction des Veratrins vorgebeugt.

Letztere besteht darin, dass Veratrin, einige Zeit lang mit

concentrirter wässriger Salzsäure erwärmt, praehtvoll roth wird.

Ich habe durch Herrn G. P. Masing die Empfindlichkeit dieser schönen Reaction mit derjenigen der Schwefelsäurereaction vergleichen lassen. Letztere kann noch bei Anwendung von 0,00034 Gramm Veratrin deutlich, von 0,00017 Gramm schwach und von 0,000085 Gramm kaum bemerkt werden. Die Salzsäurereaction ist bei 0,00017 Gramm noch sehr deutlich, bei 0,000085 Gramm nicht mehr zu erkennen. Ein Vorzug der Salzsäurereaction ist der, dass sie, falls das Alkaloid nicht ganz rein abgeschieden sein sollte, länger erkennbar bleibt als die der Schwefelsäure. Von den in diesem Werke besprochenen Alkaloiden theilt keines das Verhalten des Veratrins gegen Salzsäure. Die Probe mit Salzsäure wurde in der Regel so angestellt, dass der auf dem Uhrgläschen befindliche Alkaloidrückstand mit einem CC. rauchender Salzsäure übergossen und möglichst schnell darin gelöst wurde. Die wieder in ein enges Reagensglas gebrachte Flüssigkeit wurde dann etwa 1—2 Minuten lang im Sieden erhalten. Strychnin, Caffein und Chinin stören weder die Salzsäure- noch die Schwefelsäurereaction. Man kann die rothe Veratrinlösung wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Farbe verliert. Beim Syringin wird zwar auch beobachtet, dass es sich mit concentrirter Salzsäure roth oder blau färbt, doch tritt die Färbung schon in der Kälte ein und schwindet beim Erwärmen. Beim Sanguinarin ist es ähnlich. Auch die intensive Färbung, welche Rhoeadin mit Salzsäure annimmt, tritt schon in der Kälte (schnell) ein.

Andere Reactionen:

1. Ueberchlorsaures Kali, ebenso rothes Blutlaugensalz geben selbst in ziemlich concentrirten Lösungen keinen krystallinisch werdenden Niederschlag.

2. Rhodankalium giebt in concentrirten Lösungen weissen amorphen Niederschlag.

3. Nitroprussidnatrium verursacht geringe Trübung.

§. 349. Nach unserer Abscheidungsmethode würde Veratrin durch Petroleumäther gemeinsam mit Strychnin, Brucin, Chinin und Emetin gewonnen. Einer Verwechselung, wo es sich um rein qualitativen Nachweis handelt, ist durch das Verhalten des Veratrins gegen Salzsäure vorgebeugt. Eine Trennung von Strychnin und Bruein kann mit Hülfe der leichtern Löslichkeit des Veratrins in absolutem Aether versucht werden. Chinin würde, wie schon a. a. O. bemerkt worden, wenigstens aus concentrirteren Lösungen durch saures kohlensaures Natron (in der Kälte) präcipitirt werden und ebenso könnte man vom Emetin befreien. Sabadillin ist in Aether unlöslich. Jervin giebt ein in verdünnter Schwefelsäure schwerlösliches Sulfat [1]).

[1]) Zum Schluss dieses Abschnittes will ich noch ein paar Worte über die wirksamen Bestandtheile der Radix Hellebori nigri, foetidi u. viridis einfliessen lassen. Nach den Untersuchungen von A. Husemann u. Marmé findet

Physostigmin (Eserin).

§. 350. Der wirksame Stoff der Calabarbohne (Same von Physostigma venenosum Balf), die neuerdings in der Augenheilkunde angewendet und von einzelnen wilden Völkerschaften zu Gottesurtheilen benutzt wird, hat obigen Namen erhalten.

Fälle von Vergiftungen mit Calabarbohnen sind neuerdings auch bei Menschen häufiger beobachtet worden. In Bezug auf die verschiedenen Symptome solcher Vergiftungen verweise ich auf die Originalmittheilungen [1]). Als eine besonders charakteristische physiologische Reaction des Giftes will ich hier nur die starke Myose nennen, welche bei äusserlicher Application auf die Conjunctiva des Auges (nicht regelmässig nach innerlicher Anwendung) erfolgt. Dieselbe ist so auffällig, dass sie auch als Identitätsreaction alle Beachtung verdient, dort wo man eine Vergiftung mit Calabarbohnen vermuthet und das Gift abgeschieden zu haben glaubt.

§. 351. Die chemischen Eigenthümlichkeiten des Physostigmins sind von Jobst und Hesse [2]) sowie von Amédée Vée und Leven [3]) studirt. Wenn die Angaben der citirten Arbeiten hie und da von einander abweichen, so liegt das daran, dass bei der Verarbeitung das Alkaloid leicht zersetzt wird. Wenn eine solche Zersetzung stattgefunden, so lässt sich das leicht dadurch nachweisen, dass die ursprüngliche farblose Lösung des Alkaloides, namentlich bei Gegenwart von Säure, schön roth wird. Es findet das z. B. schon statt, wenn sie eine Zeitlang dem Lichte, namentlich aber, falls sie einer höheren Temperatur (40° — 50° C.) ausgesetzt war.

Letzterer Umstand ist zu beachten, wo man aus einem Untersuchungsobjecte das Alkaloid ausscheiden will. Die Extraction mit saurem Wasser muss bei sehr niederer Temperatur und im dunklen Raume vorgenommen werden. Im Uebrigen lässt sich nach meinen Erfahrungen das Physostigmin aus alkalischer wässriger Lösung durch Benzin, Amylalkohol und Chloroform gewinnen, nicht mittelst Petroleumäther. Es geht allerdings bei der Be-

---

sieh in diesen Droguen kein Alkaloid, sondern muss die Wirksamkeit derselben auf 2 Glycoside, das Helleborein und Helleborin, zurückgeführt werden. Ersteres ist in Wasser löslich, wird aber aus soleher Lösung durch phosphormolybdänsaures und metawolframsaures Natron sowie durch Tannin gefällt. Es ist weiss, hygroscopisch, schmeckt bittersüss, reizt zum Niesen. In absolutem Alkohol ist es schwer, in Aether kaum löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu gelber allmählig violett werdender Lösung. — Helleborin ist in Wasser und in Aether schwer, in Alkohol und in Chloroform leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe hochroth.

[1]) Vergl. Lingen in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2 p. 499 ferner, „über eine Monstrevergiftung“ ebendort Jahrg. 4 p. 35.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. B. 129. p. 115 u. 141 p. 82.

[3]) Comptes rend. T. 60. p. 1194.

handlung des ersten sauren Auszuges mit Benzin, Amylalkohol oder Chloroform eine Spur Physostigmin in diese über, indessen ist die Menge so unverhältnissmässig gering, dass sie durch chemische Hülfsmittel nicht nachgewiesen werden kann. Nur das Auge einer Katze zeigt hier durch Myose, die der in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Rückstand veranlasst, das Vorhandensein des Alkaloides an.

§. **352.** Ueber die sonstigen Eigenschaften des Physostigmins ist folgendes bekannt geworden:

Es krystallisirt undeutlich in farblosen Massen, welche stark alkalisch reagiren und geschmacklos sind. Es ist in Wasser weniger löslich, leicht löslich in Alkohol[1]), Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Der ätherischen Lösung soll es durch Thierkohle entzogen werden. Wässriges Ammoniak löst leicht, ebenso Aetznatron- und Sodalösung. Essigsaure Lösung scheidet auf Zusatz von saurem kohlensaurem Natron Oeltropfen aus. Auch verdünnte Säuren, selbst wässrige Lösung von Kohlensäure lösen leicht. Die Lösung (auch die alkalische) erscheint anfangs farblos, wird aber unter den oben erwähnten Umständen röthlich, oft schön kirschroth gefärbt. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron entfärben die rothe Lösung[2]). Es soll im freien Zustande aus den Lösungen des Eisenchlorides Oxydhydrat präcipitiren.

Reactionen:

1. Chlorkalk färbt, in kleinen Quantitäten zugesetzt, tiefroth; die Färbung schwindet auf weiteren Zusatz des Reagens. Es dürfte sich diese Reaction an die in §. 286. 16. h besprochene anschliessen.

2. In der wässrigen Lösung bringt Jod in Jodkaliumsolution einen kermesfarbigen Niederschlag hervor.

3. Quecksilberchlorid fällt röthlich-weissen amorphen Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist, aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird.

Dass das Wismuthreagens fällt, habe ich schon oben mitgetheilt; ebenso wird das Alkaloid durch Phosphormolybdänsäure und Mayer'sches Reagens präcipitirt. — Ein gutes chemisches Specialreagens für Physostigmin fehlt.

§. **353.** Physostigmin würde nach der hier zu Grunde gelegten Abscheidungsmethode gemeinschaftlich mit Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin gewonnen werden. Eine Trennung von den beiden erstgenannten könnte durch Fällung dieser aus der sauren wässrigen Lösung mittelst Ammoniak bewerkstelligt werden. Einen Weg, um Physostigmin, Aconitin und Atropin neben einander nachzuweisen, kenne ich nicht.

---

[1]) Aus Calabarbohnen kann es durch Extraction mit Alkohol (ohne oder mit Zusatz von Säure) völlig extrahirt werden.

[2]) Bei längerem Kochen wird die salzsaure Lösung nussfarben braun, so dass eine Verwechselung mit Veratrin unmöglich ist.

Die Opiumalkaloide.

Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcein[1]).

§. 354. Alle diese und noch einige andere, weniger gut untersuchte Alkaloide kommen im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der unreifen Mohnfrüchte (Papaver somniferum L.) vor. Durch dasselbe gelangen sie in eine Anzahl pharmaceutischer Präparate, das Opiumextract, die Opiumtinktur u. s. w. Auch in den getrockneten Mohnfrüchten der Pharmocopöe (capita papaveris) will man einige der genannten Alkaloide aufgefunden haben. Was die Menge an Alkaloid anbetrifft, die wir in den im Handel vorkommenden Sorten des Opiums finden, so ist diese eine sehr schwankende. Schlechtere Handelssorten, wie sie meistens zum Rauchen oder von den Opiumessern des Orients benutzt werden, haben oft kaum 3—6 %, die besseren Sorten, wie sie in den Apotheken angewendet werden sollen, enthalten 10—15 %; in den besten Proben, die neuerdings hie und da angefertigt wurden, findet man noch mehr, nach einzelnen Angaben bis 20 % Alkaloide. Von den genannten Pflanzenbasen findet sich das Morphium wohl in fast allen Opiumsorten in grösseste Menge und zwar von 3—17 %, nächst diesen findet sich in grösserer Menge das Narkotin (0,5 bis etwa 7 %)[2]), Kodein und Thebain können zu 0,3 bis höchstens 0,6 % angenommen werden, Papaverin dürfte wohl kaum über 0,1 % vorkommen. Für Narcein giebt Mulder sehr hohe Procentzahlen (bis zu 13 %) an. Ich glaube, dass diese vorläufig nicht unbedingt verwerthet werden dürfen. Theilweise sind die genannten Alkaloide im Opium an Mekonsäure gebunden.

Die vielseitige Anwendung, welche Opium in der Medicin und als Genussmittel findet, bringt es mit sich, dass nicht selten bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die in demselben vorhandenen Alkaloide aufgesucht werden müssen. Auch gehören ja, wie das aus der Bekanntschaft des grossen Haufen mit den giftigen Eigenschaften des Opium zu erwarten ist, Vergiftungen mit dieser Drogue nicht zu den Seltenheiten. In solchem Falle wird es oft seine Schwierigkeiten haben, nachzuweisen, ob in der That das Opium in der Absicht, eine Vergiftung auszuführen, oder als Arznei- oder Genussmittel in das Untersuchungsobject gelangte. Dass man bei einer Untersuchung auf die Alkaloide des Opiums vorzugsweise die in grösserer Menge vorhandenen — Morphium und Narkotin — zu berück-

---

[1]) Das Porphyroxin, welches ebenfalls im Opium aufgefunden worden, übergehe ich hier, da über dasselbe noch keine genügenden Angaben in der Literatur vorliegen. Dasselbe gilt von Pseudo- und Metamorphin, so wie von Hinterberger's Opianin.

[2]) Wenn in einzelnen Analysen weit grössere Mengen aufgeführt werden, so scheinen mir diese noch der Bestätigung zu bedürfen.

sichtigen hat, liegt auf der Hand. Nächst dem Opium werden, sowohl als Arzneimittel wie auch in verbrecherischer Absicht, vorzugsweise das Morphium und seine Salze (M. sulfuricum, aceticum, hydrochloratum etc.) angewendet. Erst neuerdings ist auch das Kodein und Narcein etwas mehr als Medicament ausgenutzt worden.

§. 355. Die Wirkung des Opiums auf den thierischen Körper ist grösstentheils mit derjenigen des Morphiums gleich, was nicht auffallen darf, da einmal dieses in grössester Menge in der Drogue vorhanden und andererseits weit energischer wirkt, als diejenigen anderen Opiumalkaloide, die nach ihm quantitativ die Hauptmasse des Opiums ausmachen. Namentlich gilt dies in Bezug auf Narcotin[1]).

Unter den Erscheinungen, die eine (Opium-) Morphiumvergiftung anzeigen, sind die anfängliche Aufregung, die bald in das Stadium der Erschlaffung übergeht und der meist durch Asphyxie oder Apoplexie herbeigeführte Tod zu nennen. Im Zusammenhange mit der bezeichneten Todesart zeigt sich bei der Section starke Hyperämie des Hirnes, oft Blutextravasate in demselben und Wasseransammlungen in den Ventrikeln. Auch in den Lungen lässt sich oft Bluterguss nachweisen. Die Schleimhäute des Magens und Darmes sind in den meisten Fällen nicht entzündet.

Eine Aufnahme des Morphiums ins Blut findet statt, doch bleibt das Alkaloid nicht lange in demselben. Bei Vergiftungsversuchen an Thieren, die unter meiner Betheiligung von Herrn Kanzmann ausgeführt worden, liess sich sehr bald eine beträchtliche Abscheidung des Giftes durch den Harn nachweisen, sowohl dort wo das Gift vom Darme, als wo es vom Unterhautzellgewebe aus wirkte. Wenn ein Vorkommen des Morphins im Harne von Menschen hie und da nicht nachgewiesen werden konnte, so wird das negative Resultat wohl in der befolgten Abscheidungsmethode seine Erklärung finden. Lefort beobachtete bei Menschen nach anhaltendem Gebrauche eine partielle Abscheidung des Morphins durch den Harn, und auch meine Erfahrungen bestätigen seine Angaben. Da das Alkaloid eine der am meisten zur Zersetzung geneigten Pflanzenbasen ist, so ist übrigens wenigstens eine partielle Zersetzung in der Blutbahn nicht unmöglich. Man würde bei Untersuchungen auf Morphin namentlich Magen und Darm, Blut und die besonders blutreichen Organe berücksichtigen müssen, dürfte aber in diesen letzteren (mit Ausnahme der Leber) kaum mehr erwarten, als dem Blutgehalte des Organes entspricht. Auch in den Faeces ist es zu suchen.

§. 356. Uebrigens hat man dargethan, dass in feuchten Gemischen mit anderen organischen Stoffen sich das Morphin wenigstens einige Wochen lang hält.

---

[1]) Eine Vergleichung der Wirkungen der einzelnen Opiumalkaloide ist neuerdings von Claude Bernard ausgeführt. Vergl. Compt. rend. T. 59 p. 406 aber auch Albers im Arch. f. path. Anat. B. 26 p. 225.

§. 357. Die gerichtlich chemische Ermittlung der Opiumalkaloide ist auf meine Veranlassung von Kubly untersucht worden [1]). Ergänzende Versuche habe ich später noch in Gemeinschaft mit Dr. Kauzmann ausgeführt.

§. 358. Ich will zunächst auf die für Morphin erlangten Resultate näher eingehen. Die Methode von Stas ist nicht ohne Weiteres für dieses Alkaloid zu empfehlen. Wenn das durch eine stärkere Base freigemachte Alkaloid Zeit hatte in die krystallinische Modification überzugehen, so ist sie in Aether so gut wie unlöslich geworden. Wenn ferner das Morphium durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak aus seinen Salzen abgeschieden worden, so ist der Uebergang des durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelösten Antheiles in Aether schwierig ein vollständiger. Endlich wird selbst, wenn amorphes Morphium in ätherische Lösung übergegangen, diese bald wiederum einen grossen Theil des Alkaloides in krystallinischer Form abscheiden. Man erkennt, dass hier mehrere Fehlerquellen zusammenwirken.

Ein etwas besseres Resultat hat man zu erwarten, wenn man die Stas'sche Methode so verändert, dass man anstatt des Aethers überall Essigäther anwendet, indessen gewinnt man, wenigstens wenn man die Flüssigkeit alkalisch gemacht, auch hier kaum die Hälfte des vorhandenen Alkaloides, einmal weil der Essigäther ziemlich leicht in Wasser gelöst wird, dann aber namentlich, weil das Ammoniak einen Theil des Morphins im Wasser zurückhält. Etwas besser mögen die Resultate ausfallen, wenn man statt Ammoniak Magnesia gebraucht, um das Morphin frei zu machen.

In Petroleumäther geht Morphin weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Lösung über, in Benzin aus der alkalischen nur spurweise. Auch in Chloroform wandert es aus der alkalischen Lösung nur sehr langsam und aus der sauren gar nicht über.

Sehr gute Erfolge gewinnt man, wenn man das von mir für Strychnin etc. gegebene Verfahren dahin abändert, dass man durchgängig statt Benzin Amylalkohol anwendet. Auch hier muss ausserdem aber noch dafür gesorgt werden, dass die Aufnahme des Alkaloides in den Amylalkohol und die Trennung der so gewonnenen Lösung von der erschöpften wässrigen Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur stattfinde, und dass sofort, nachdem das Alkaloid aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzt wurde, es in den Amylalkohol überwandern kann. Ist einmal das Morphium krystallinisch geworden, so hat es damit einen Theil seiner Löslichkeit in Amylalkohol eingebüsst. Man verfährt am besten so, dass man die gereinigte saure wässrige Lösung auf 50—70° erwärmt mit Amylalkohol mischt und nun die zur Uebersättigung erforderliche Menge Aetzammoniak hinzufügt. Man wiederholt das Ausschütteln mit mehrmals neuen Mengen Amylalkohol. Beim Verdunsten der gemischten Amylalkohollösun-

[1]) cfr. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 5 p. 457.

gen hinterbleibt Morphin meist amorph. Ein Verlust durch Verflüchtigung, wie er unter solchen Umständen beim Atropin vorkommt, ist hier nicht zu befürchten.

§. 359. Dagegen ist, falls eine Vergiftung mit Opium vorliegen sollte, zu beobachten, dass auch Narkotin, Kodein, Thebain und Papaverin mit dem Morphin in den Amylalkohol übergehen würden und dasselbe gilt endlich auch von einem Theil des Narceins.

Kubly's Versuche haben bewiesen, dass in solchem Falle zunächst durch Benzin aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung die vier erstgenannten Alkaloide ausgezogen werden können. Wenn man dann nach Entfernung des Benzins die warme Flüssigkeit ansäuert um etwa ausgeschiedenes krystallinisches Morphin wieder zu lösen, mit Amylalkohol überschichtet, mit Ammoniak übersättigt und schnell schüttelt, so kann Morphin mit kleinen Mengen Narcein gewonnen werden. Man behandelt den trocknen Rückstand mit warmem Wasser, welches Narcein leichter löst.

Ein vollständiger Uebergang des Narceins in Amylalkohol (oder Chloroform) kann ebensowenig, als ein Uebergang in Benzin oder Petroleumäther erreicht werden. Die grössere Menge bleibt in der wässrigen Flüssigkeit; sie kann aus derselben in der beim Curarin beschriebenen Weise gewonnen werden.

§. 360. Wäre man sicher, dass nur Opiumalkaloide zugegen sind, und wollte man neben Morphin auch die übrigen aufsuchen, so könnte man die 4 Basen Narkotin, Kodein, Thebain und Papaverin aus dem nach Verdunsten der Benzinlösung bleibenden Gemenge zunächst gemeinschaftlich abscheiden. Kodein könnte man durch kalten Amylalkohol lösen, aus dem hier bleibenden Rückstande Thebain und Papaverin durch essigsäurehaltiges Wasser (auf 10 CC. Wasser höchstens 15—20 Tropfen Essigsäure) ausziehen. Narkotin bliebe zurück. Thebain und Papaverin könnten nach Kubly allenfalls durch Phosphormolybdänsäure, die aus verdünnter Lösung nur Thebain fällt, getrennt werden. Besser wird letzteres nach später von mir erzielten Erfahrungen gelingen, wenn man aus der wieder alkalisch gemachten essigsauren Lösung das Papaverin durch warmen Petroleumäther ausschüttelt. Dieser letztere nimmt Thebain nicht auf. Uebrigens entzieht, wie schon früher gesagt, Chloroform schon der sauren schwefelsauren Lösung die Alkaloide Narkotin, Thebain und Papaverin. Man könnte demnach diese zuerst fortnehmen, dann durch Benzin aus der alkalisch gemachten Lösung das Kodein und endlich durch Amylalkohol das Morphin und einen Theil des Narceins entziehen. Narkotin wird auch schon aus saurer Lösung durch Amylalkohol aufgenommen.

Häufig dürfte es bei den kleinen Mengen von Kodein, Thebain und Papaverin, die bei einer Vergiftung mit Opium zu erwarten sind, nicht gelingen, jedes einzelne dieser Alkaloide zu isoliren.

§. 361. Das **Morphium** bildet lange geruchlose, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, die luftbeständig sind, bei etwa 108° anfangen trübe und undurchsichtig zu werden und bei 120° 5,95 % Krystallwasser abgeben. Sie

verwandeln sich hierbei in eine farblose ölige Masse, die beim Erkalten krystallisirt. Ueber die Sublimation des Morphium ist schon früher gesprochen worden. Es ist in der Kälte in 1000 Theilen Wasser löslich (960 Theile von $18^3/_4{}^0$ C. nach Abl), von kochendem Wasser braucht es zwischen 400 bis 500 Theile. Die wässrige Lösung reagirt auf Curcuma- und rothes Lackmuspapier alkalisch, sie zeigt Circularrotation nach links $[\alpha]r = 89,^0 8$ (auch die alkoholische Lösung), in alkalischer Lösung ist die Rotation geringer. In Weingeist ist Morphin leichter löslich als in Wasser. Ein Theil des Alkaloides bedarf nach Merk 90 Theile kalten Alkohol von 96 % Tr. (Lösung wird durch Wasser nicht gefällt), nach Buchholz und Brandes 24 Theile kochenden Alkohol von 92% Tr.; von absolutem Alkohol bedarf es nach Pettenkofer in der Kälte 40 Theile (Duflos 20 Theile) bei Siedehitze 30 Theile (Duflos 13,3 Theile). In Aether ist es schwer löslich und zwar wenn es krystallinisch ist, fast 3mal schwerer, als wenn es frisch gefällt und amorph vorliegt. Wasserhaltiger Aether löst fast gar nicht, alkoholhaltiger leichter als reiner Aether. Essigäther löst viel besser als letztere Flüssigkeit (0,213 %). Von Chloroform sind nach Schlimpert 60 (Pettenkofer 175) Theile zur Lösung erforderlich. In Benzol ist Morphin fast unlöslich. Heisses Fuselöl löst namentlich leicht, wenn das Morphin in der amorphen Modification vorliegt. Kalter Amylalkohol löst 0,260 %; beim Verdunsten dieser und der Lösung in Chloroform hinterbleibt es amorph. Verdünnte Säuren lösen Morphium leicht. Die Lösungen geben meist gut krystallisirte Salze, sie werden durch Ammoniak, Alkalihydrate, Barythydrat, Kalkhydrat, Magnesia zersetzt, das Morphium anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, abgeschieden. Doch lösen alle genannten Fällungsmittel mit Ausnahme der Magnesia, wo sie in Ueberschuss angewendet wurden, wieder einen Theil oder alles präcipitirte Alkaloid auf. Eine Lösung von Morphin in Aetzammoniak setzt in dem Maasse, als das überschüssige Ammoniak an der Luft (oder bei erhöhter Temperatur) abgedunstet wird, Morphium krystallinisch ab. Die Abscheidung ist oft nicht vollständig, weil gewisse fremde Stoffe Morphin in Lösung halten können. Auch die Lösungen in Kali- und Natronhydrat, in Baryt- und Kalkwasser geben einen Theil oder alles Alkaloid ab, wenn man sie Kohlensäure anziehen lässt oder Chlorammonium zusetzt. Den sauren und alkoholischen Lösungen entzieht frisch geglühte Knochenkohle das Morphium.

Unter den bei den Gruppenreagentien aufgeführten Reactionen des Morphiums ist besonders diejenige Husemanns gegen Schwefelsäure und Salpetersäure (Eisenchlorid) (§. 286. 16 g.), auch die gegen Salpetersäure allein[1]) zu beachten, namentlich aber die von Fröhde beschriebene Reaction. Auch das Verhalten gegen Goldchlorid und gegen Jodlösung verdient Beachtung.

Von sonstigen Reactionen[2]) sind folgende zu nennen:

1. Eisenchlorid bringt in der neutralen Lösung des salzsauren oder des schwefelsauren Morphiums eine prachtvoll königsblaue Färbung hervor. Zum Zustandekommen der Reaction ist es nöthig, dass weder in der Alkaloidlösung noch in derjenigen des Reagens grösserer Ueberschuss freier Säure vorhanden, sowie, dass das Eisenchlorid in möglichst kleiner Quan-

---

[1]) Die orange gewordene Lösung in Salpetersäure wird durch Schwefelammonium entfärbt, durch Zinnchlorür rothbraun gefärbt.

[2]) Eine vermeintliche Reaction gegen Schwefel-, Salpetersäure und Kupfer, die ich früher (Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2 p. 459) besprochen, erwies sich mir später als nicht dem Morphin eigenthümlich.

tität angewendet werde [1]). Andere Salze des Morphiums, namentlich auch das Morphiumacetat geben die Reaction nicht so gut. Ueberhaupt tritt die Reaction nur dann befriedigend ein, wenn das Morphin sehr rein vorliegt.

2. Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Morphium zersetzt und Jod abgeschieden. Letzteres färbt die Flüssigkeit gelb (selbst bei Verdünnung mit 7000 Th. Wasser), geht beim Schütteln derselben mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in diese über, indem die neue Lösung rothe Farbe annimmt, und färbt Stärkekleister blau. Die gelbe Färbung der mit Jodsäure versetzten Morphiumlösung wird auf Zusatz von Ammoniak intensiver (Morphin 1:10,000 gelöst, soll dann noch erkannt werden).

3. Salpetersaures Silberoxyd wird schon in der Kälte von einer Morphinlösung reducirt. Auch rothes Blutlaugensalz wird allmählig reducirt.

4. Rhodankalium fällt aus den Lösungen des salzsauren und schwefelsauren Morphiums weissen octaedrisch-krystallinischen Niederschlag.

Kauzmann konnte einige Male aus den Faeces von mit Morphin vergifteten Katzen ein Alkaloid abscheiden, welches gegen das Fröhde'sche Reagens wie Morphin wirkt, aber auch schon durch Schwefelsäure allein violett gefärbt wird. Ebenso lässt sich aus frischem vor der Blüthe gesammelten Herba Chelidonii schon durch Ausschütteln des sauren wässrigen Auszuges mit Chloroform, des alkalisch gemachten mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol oder Chloroform ein Alkaloid gewinnen, welches sich sowohl in Schwefelsäure allein, als in Fröhde'schem Reagens mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Dieses Alkaloid wird schon in grosser Verdünnung durch Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Platinchlorid, Jodlösung, Phosphormolybdänsäure gefällt (kann also nicht Papaverin sein); vom Chelidonin und Sanguinarin ist es wesentlich verschieden. Ob es etwa mit der von Walz in Eschholtzia gefundenen „bitteren Pflanzenbase" identisch ist? — Dass man sich endlich auch vor Verwechselungen mit gewissen Glycosiden (Salicin, Populin, Syringin) zu hüten habe, wurde bereits früher besprochen.

§. 362. Die Trennung des Morphiums von den früher abgehandelten Alkaloiden wird keine grosse Schwierigkeit machen, wenn man den (§. 287) empfohlenen Gang der Abscheidung befolgt. Man müsste durch Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung mit Petroleumäther das Piperin, mit Benzin das Caffein, mit Amylalkohol das Theobromin fortschaffen können. Durch Behandlung der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther wurde Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin ausgeschlossen; durch Behandlung mit

---

[1]) Die zu diesem Versuche nöthige Eisenchloridlösung bereite man aus sublimirtem Eisenchlorid. Hat man auf einem Uhrgläschen einen Rückstand von Morphin, so befeuchte man denselben mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, lasse bei 40°—50° wieder verdunsten und löse diesen Rückstand in Wasser, oder man löse das Alkaloid direct mit Hülfe von möglichst wenig sehr verdünnter Schwefelsäure.

Benzin Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin. Curarin und wenigstens ein Theil des Berberins wurden nach Ausschütteln des Morphins aus alkalischer Lösung mittelst Amylalkohol in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleiben. Sollte man einmal direct nach der Erdmann-Uslar'schen Methode Morphin in Gemeinschaft mit Strychnin oder Atropin gewonnen haben, so könnte man die beiden letztgenannten aus dem trockenen Alkaloidrückstande durch Benzin oder Chloroform entfernen.

§. 363. **Das Narkotin** bildet farblose Krystalle, meist grade rhombische Säulen. Es sinkt in Wasser unter, schmilzt bei 170°, indem es 2—3 % Wasser abgiebt. Das geschmolzene Narkotin erstarrt bei 130° wiederum krystallinisch (langsam erkaltet). An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, nimmt es Purpurfarbe an, wird später braun und dann schwarz. Säurefreies löst sich in etwa 25000 Th. kalten Wasser (20° C.) und in 7000 Th. kochenden; durch Ammoniak präcipitirtes soll sich in 1500 Theilen Wasser von 20° und in 600 Theilen kochenden Wasser lösen. Die Lösung reagirt neutral. Es löst sich in 120 Theilen Weingeist von 96 % in 20—24 Theilen kochendem, in 126 Theilen kaltem und 48 Theilen kochendem Aether von 0,735 sp. Gew. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich ein Theil des Narkotins krystallinisch aus. Ein Theil Narkotin löst sich in 2,69 Theilen Chloroform, in 60 Theilen Essigäther; 100 Theile Amylalkohol lösen 0,325 Theile, 100 Theile Benzin 4,614 Theile. In Petroleumäther ist es jedenfalls so schwer löslich, dass dieser selbst aus alkalisch reagirender Flüssigkeit so gut wie Nichts davon aufnimmt. Die neutralen Lösungen des Narkotins drehen die Polarisationsebene nach links $[\alpha]_r = 130°\,6$ (151° 4), saure Lösungen sind rechtsdrehend. Verdünnte Säuren, mit Ausnahme einer Essigsäure von der früher bezeichneten Concentration, lösen Narkotin ziemlich leicht, die dabei entstehenden Salze sind wenig beständig. Ammoniak, Alkalihydrate und Carbonate fällen das Narkotin aus der Lösung; der Niederschlag ist im Ueberschusse des Lösungsmittels sehr schwer löslich. Eine besondere Neigung zur Bildung von kohlensaurem Salz scheint nicht vorhanden zu sein, schon in der Kälte erfolgt Fällung durch saure kohlensaure Alkalien. Beim Schütteln saurer Lösung mit Chloroform geht das Narkotin in das letztbezeichnete Lösungsmittel über.

Zu den meist charakteristischen Reactionen, die das Narkotin giebt, gehören diejenigen gegen Schwefelsäure und Salpetersäure, welche bei den Gruppenreactionen bereits besprochen sind. Die rothe Farbe, welche nach Husemann in vorher erwärmt gewesener Lösung in conc. Schwefelsäure auf Zusatz von wenig Salpetersäure hervorgerufen wird, zeigt sich auch dann, wenn man eine vorher gekochte Lösung des Alkaloides in wässriger phosphoriger oder unterphosphoriger Säure in kaltes Erdmann'sches Reagens giesst. Die Reaction gegen Schwefelsäure und Salpetersäure könnte allenfalls zu Verwechselungen mit Veratrin verleiten, bei dem, aber auch durch reine Schwefelsäure allein, die schöne rothe Färbung allmählig erzielt wird. Ausserdem ist das Verhalten der Schwefelsäurelösung gegen Bromwasser (§. 286. 16. h) beim Narkotin abweichend. Mit dem Brucin kann Narkotin ebenfalls nicht verwechselt werden, weil bei jenem die Farbenübergänge in umgekehrter Reihenfolge eintreten. Brucinlösung in Schwefelsäure wird sofort auf Zusatz von Salpetersäure rein roth, dann sehr schnell blutroth, bald gelb. Auch das

Verhalten der gelben Lösung gegen Zinnchlorür ist für Brucin sehr bezeichnend.

Mit Fröhde's Reagens färbt sich Narkotin sogleich grün.

Sonstige Reactionen:

1. Zweifach Chloriridnatrium fällt aus der Lösung des salzsauren Narkotins ockergelben Niederschlag.

2. Rhodankalium fällt aus der Lösung des genannten Salzes völlig amorphen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

3. Chlorwasser färbt eine Lösung des Narkotins gelbgrünlich; die Flüssigkeit wird auf Zusatz von Ammoniak gelbroth.

4. Gallussäure fällt nicht, Eisenchlorid färbt nicht blau, Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Narkotin nicht reducirt.

Narkotin ist, wie schon oben angedeutet, weit weniger giftig als Morphin. An sein angebliches Vorkommen im Aconitum Napellus will ich hier noch einmal erinnern.

§. **364.** Das Narkotin kann von allen vorher besprochenen Alkaloiden mit Hülfe jenes bereits besprochenen Verhaltens seiner schwefelsauren wässrigen Lösung gegen Chloroform getrennt werden. Wenn man der sauren wässrigen Lösung durch Petroleumäther, Benzin und Amylalkohol alle die Stoffe entzogen hat, welche in diesen Lösungsmitteln löslich sind [1]), so wird bei der darauf folgenden Behandlung mit Chloroform das Narkotin in dieses überwandern. Wäre die Behandlung der sauren Lösung mit Chloroform unterblieben, so könnte das etwa durch Benzin in Gemeinschaft mit Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin abgeschiedene Alkaloid von diesen mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens gegen Petroleumäther, auch des verschiedenen Verhaltens der wässrigen Lösung gegen saure kohlensaure Alkalien getrennt werden und dieses letztere würde auch gestatten, vom Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin abzuscheiden.

Wäre Narkotin in Gemeinschaft mit Morphin nach der Erdmann-Uslar'schen Methode gewonnen, so könnte ersteres durch Aether oder Chloroform in Lösung gebracht werden.

§. **365.** **Kodein** krystallisirt aus Aetherlösungen wasserfrei in farblosen Krystallen. Aus der Lösung seiner Salze wird es durch stärkere Basen in wasserhaltigen Krystallen abgeschieden. Letztere geben bei 100° 5,6 % Krystallwasser ab. Es schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. 1000 Theile Wasser lösen bei 15° C. 12,6 Theile, bei 100° 58,8 Theile. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, sie dreht die Polarisationsebene nach links ($[\alpha]_r = 118°$ 2). Säuren sollen kaum eine Veränderung herbeiführen. Weingeist und Aether lösen, 100 Theile Amylalkohol nehmen 15,68 Theile, 100 Theile Benzin 9,6 Theile Kodein auf. Petroleumäther hat so geringe Neigung zu lösen, dass es selbst aus alkalisch reagirender wässriger Lösung in denselben nur spurweise übergeht. Chloroform entzieht das Alkaloid aus alkalisch reagirender wässriger Lösung sehr leicht, aus saurer nicht. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzin, Amylalkohol, Chloroform hinterbleibt das Kodein schön krystallisirt. Verdünnte Säuren lösen

[1]) Aber auch nur dann, da z. B. Caffein ebenfalls leicht aus saurer Lösung in Chloroform übergeht.

ebenfalls und geben meist gut krystallisirbare Salze. Aus letzteren Lösungen fällt Ammoniak, namentlich im Ueberschuss angewendet, nicht, Kali nicht ganz vollständig, saure kohlensaure Alkalien fällen in der Kälte nicht.

Auch für das Kodein ist namentlich das schon früher besprochene Verhalten gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens (die blaue Färbung, welche nach einiger Zeit eintritt) und Salpetersäure beachtenswerth. Wichtig ist auch das Verhalten gegen das Fröhde'sche Reagens, in dem es sich anfangs mit schmutzig grüner Farbe löst, um nach einiger Zeit schön indigoblau zu werden. Die Färbung ist reiner und tritt schneller ein, als wenn Schwefelsäure allein angewendet wäre. (Verhalten gegen Kaliumzinkjodid vide §. 286. 6).

Einleiten von Cyangas in alkoholische Lösung von Kodein veranlasst gelbe, dann braune Färbung, endlich einen krystallinischen Absatz (Bicyankodein). Es wäre hier also eine Reaction, welche entfernt an die des Atropins erinnert, die aber für uns ebensowenig wie die des Atropins besonderen Werth besitzt.

Sonstige Reaction:

1. Jodsäure wird nicht reducirt (Unterschied von Morphium),
2. Eisenchlorid nicht gefärbt,
3. Zweifach Chloriridnatrium nicht gefällt (Unterschied von Narkotin).
4. Palladiumchlorür fällt gelben Niederschlag, der beim Kochen reducirt wird.
5. In alkoholischer Lösung giebt gelbes Blutlaugensalz (wegen Schwerlöslichkeit vorsichtig anzuwenden) farblosen Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird. Rothes Blutlaugensalz fällt das Kodein auch aus wässriger Lösung seiner Salze krystallinisch.
6. Rhodankalium fällt aus kalten Lösungen allmählig krystallinischen farblosen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist und in der Kälte wieder erscheint.
7. Gerbsäure fällt noch bei starker Verdünnung.

§. **366.** Das Kodein könnte besonders leicht einmal gemeinschaftlich mit Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin und Narkotin abgeschieden werden. Eine Trennung von dem letztern könnte leicht mittelst Chloroform (siehe §. 364) geschehen. Chinidin und Cinchonin würden mittelst überschüssigem Ammoniak aus möglichst concentrirter wässriger Lösung gefällt werden, von letzterm das Kodein auch mittelst Aether oder Benzin, die in der Kälte nur das Kodein lösen, isolirt. Einer Verwechselung mit Atropin und Hyoscyamin, auch mit Physostigmin, wäre durch die physiologischen Wirkungen dieser Alkaloide vorgebeugt, einer Verwechslung mit Aconitin durch die Reaction gegen Schwefelsäure. Vorschläge für eine etwaige Trennung von den letztgenannten 4 Alkaloiden wage ich noch nicht zu machen.

§. **367.** **Das Thebain** krystallisirt in weissen quadratischen Blättchen (aus Weingeist in blumenkohlartigen Krystallisationen). Es schmilzt bei 130° (150° Kane) und erstarrt wieder bei 110°. Wasser löst es nicht. In 10 Theilen kalten Weingeist ist es löslich, auch in Aether. 100 Theile Benzin lösen 5,27 Theile, 100 Theile Amylalkohol 1,67 Theile Thebain. Petroleumäther nimmt es weder aus saurer,

noch alkalischer wässriger Lösung fort, Chloroform aus beiden schwer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es amorph. Die Lösung des Thebains in Alkohol reagirt alkalisch. Verdünnte Säuren lösen leicht, aus den Lösungen wird es durch Ammoniak, Alkalihydrate, neutrale und saure kohlensaure Alkalien schon in der Kälte gefällt.

Von charakteristischen Reactionen ist nur diejenige gegen Schwefelsäure und Salpetersäure hervorzuheben (Färbung zwischen dunkelroth und orange). Gegen Fröhde'sches Reagens verhält es sich wie gegen reine Schwefelsäure.

Von Morphin lässt es sich durch letzteres Verhalten und dadurch unterscheiden, dass es durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

§. 368. Papaverin krystallisirt aus Weingeist und Benzin in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen. Es ist in Wasser fast unlöslich, auch seine Salze sind meist schwer löslich. Kalter Weingeist und Aether lösen ziemlich schwierig, kochender Weingeist so viel, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt, Benzin löst ziemlich leicht (100 Theile 2,73 Theile); 100 Theile Amylalkohol nehmen 1,30 Theile Papaverin auf. Petroleumäther löst es in der Wärme und scheidet es beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Papaverin geht aus alkalischer Lösung in warmen Petroleumäther über, aus saurer nicht; Chloroform entzieht das Papaverin schon der sauren wässerigen Lösung allmählig. Auch aus alkalischer Lösung geht es in Chloroform über, aber nicht schneller als aus saurer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es krystallinisch. Es bläuet Lackmus und hat grosse Neigung, Ammoniak zurück zu halten. Durch Ammoniak, Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Auch für dieses Alkaloid ist wiederum das Verhalten gegen Schwefelsäure und Fröhde's Reagens höchst charakteristisch. Wichtig ist auch das Verhalten des Papaverins gegen Phosphormolybdänsäure. Sonstige Reactionen sind nicht bekannt.

§. 369. Das Thebain könnte vom Chinidin und Cinchonin mit Hülfe seiner weit grösseren Löslichkeit in Benzin von gewöhnlicher Temperatur getrennt werden. Um vom Atropin, Hyoseyamin, Aconitin, Physostigmin und Kodein zu trennen, kann man von dem verschiedenartigen Verhalten der wässrigen Lösungen gegen saure kohlensaure Alkalien Gebrauch machen. Thebain müsste schon in der Kälte gefällt werden. Vom Narkotin kann man, wie oben gesagt, mit essigsäurehaltigem Wasser befreien. Zur Trennung von Kodein kann neben der Leichtlöslichkeit des letztern in Amylalkohol auch von der Neigung des Thebains Gebrauch gemacht werden, schon aus saurer wässriger Lösung allmählig in Chloroform überzugehen, die es übrigens auch vom Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Chinin und Cinchonin trennen liesse. Diese Neigung könnte neben der mit Narkotin besonders auch noch zu einer Verwechselung mit Theobromin Anlass geben, aus Mischungen mit demselben kann das Thebain aber durch Benzin ausgezogen werden.

Vom Papaverin gilt im Ganzen das eben vom Thebain gesagte. Auch für dieses Alkaloid ist auf das Verhalten seiner sauren wässrigen Lösung gegen Chloroform hinzuweisen. Wenn durch dasselbe Verwechselungen mit Theobromin, Narkotin, Thebain möglich wären, so würde

die Trennung von den erstgenannten beiden wie beim Thebain geleitet werden können. Wie eine Trennung von Papaverin und Thebain allenfalls versucht werden kann, davon ist in §. 360 die Rede gewesen.

§. 370. Narcein bildet meist lange, seidenglänzende Krystallnadeln, die Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 145°,2 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ein Theil löst sich bei 13° in 1285 Theilen Wasser, leicht in kochendem. Aus der kochend bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten derselben. Es löst sich ferner bei 13° in 945 Theilen Weingeist von 80% Tr., viel leichter in kochendem, nicht in Aether, und es geht, wie oben gesagt, aus der wässrigen Lösung nicht in Benzin oder Petroleumäther über. Amylalkohol und Chloroform entziehen der sauern wässrigen Lösung kein Narcein, der alkalischen nur geringe Menge. Narcein dreht die Polarisationsebene nach links $[\alpha]_r = 66{,}7$.

Erwärmt man, bis sich ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so giebt der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, welche mit Eisenchlorid schön blau wird.

Die Reactionen mit Schwefelsäure und Salpetersäure, die wir oben besprochen, sind nur bedingungsweise zulässig, da die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten des Alkaloides dieselben nicht ganz gleich geben [1]). Dasselbe gilt auch von dem Verhalten gegen Fröhde's Reagens. Wichtig ist das Verhalten gegen Jodlösung, chromsaures Kali (krystallinische Niederschläge) und Kaliumzinkjodid.

§. 371. Wir haben für das Narcein noch auf die Frage einzugehen, wie dasselbe vom Berberin und Curarin getrennt werden könne. Eine solche Trennung könnte allenfalls mit Hülfe der Fällbarkeit dieser beiden letztgenannten Alkaloide durch Quecksilberchlorid versucht werden. In verdünnten Lösungen von Narcein bringt dieses Reagens keinen Niederschlag hervor. Die qualitative Unterscheidung dieser 3 Alkaloide bietet keine Schwierigkeiten, da für Berberin seine Farbe, für Curarin die Reaction gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali charakteristisch sind.

§. 372. Schliesslich muss ich hier noch darauf hinweisen, dass es Hesse gelungen ist, in allen Theilen der Papaver Rhoeas L. ein Alkaloid aufzufinden, welches er Rhoeadin nennt und dessen Vorhandensein er auch im Papaver somniferum L. namentlich in den unreifen Früchten desselben und im Opium dargethan hat. Nach seinen Erfahrungen macht dieses Rhoeadin einen Bestandtheil der von Merk Porphyroxin genannten Substanz aus. Es ist charakterisirt durch sein Verhalten gegen Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit selbst verdünnter wässriger Lösungen dieser Säuren wird Rhoeadin gespalten und es erhält eine intensiv blutrothe Färbung, die noch bis zu $^1/_{800000}$ Verdünnung sichtbar bleibt.

Rhoeadin ist in Aether, Benzin, Chloroform, Alkohol fast unlöslich, ebenso in Wasser; verdünnte Essigsäure löst und zersetzt es. Die Lösung, mit Ammoniak übersättigt, mit Aether geschüttelt, giebt das Rhoeadin an diesen ab. (Das Alkaloid

---

[1]) Wenn man hie und da als Eigenthümlichkeit des Narceins angegeben findet, dass dasselbe durch concentrirte Salzsäure lasurblau gefärbt werde, so scheint das für wirklich reines Alkaloid nicht richtig zu sein. Ich möchte als Ursache der Färbung Gegenwart von Rhoeadin annehmen.

scheint im amorphen Zustande also leichter löslich in Aether zu sein. Unterschied vom Veratrin siehe §. 348). Jodkalium-Jodquecksilber, Platinchlorid und Goldchlorid präcipitiren es [1]).

§. 373. Will man den Beweis liefern, dass eine Vergiftung grade durch Opium geschehen sei, so sucht man noch die Mekonsäure zu isoliren. (Vergl. §. 450.)

§. 374. Vergiftungen mit Mohnköpfen, namentlich mit einer Abkochung derselben, gehören nicht zu den Seltenheiten [2]). Den Morphingehalt der Mohnköpfe, der kurz vor der Samenreife am bedeutendsten, der aber in verschiedenen Sorten zu wechseln, in einzelnen sehr gering zu sein scheint, hat Winkler [3]) dargethan. Ausserdem hat Letzterer einen Gehalt an Narkotin, Kodein und Narcein beobachtet und Hesse, wie gesagt, Rhoeadin darin nachgewiesen. Ich habe zwei verschiedene Arten von Mohnköpfen, wie sie hier in Apotheken vorkommen, nach der in §. 287 besprochenen Methode untersucht und zwar erstens grosse kugelige Kapseln, scheinbar zu gehöriger Zeit gesammelt, und zweitens kleinere, offenbar einer Gartenvarietät angehörige Früchte. Ich konnte aus den schwefelsauren Auszügen durch Petroleumäther kein Alkaloid ausschütteln, durch Benzin nur Spuren, deren Natur nicht näher ermittelt werden konnte. Chloroform nahm aus dem sauren Auszuge beträchtliche Mengen auf, welche ich für ein Gemenge von viel Thebain mit kleinen Mengen Narkotin und Papaverin halten möchte. Aus alkalischer Lösung ging in Petroleumäther ein Alkaloid über, welches die Reaction des Papaverins besitzt; neben demselben fand sich ein farbloser, schön krystallisirter Stoff, den ich vorläufig noch nicht zu benennen weiss. Mit Schwefelsäure färbt er sich nicht, mit Fröhde's Reagens schmutzig gelbgrün. Ein Rest des Papaverins fand sich neben Thebain, nach dem Ausschütteln mit Benzin in diesem, während im Amylalkoholauszuge Morphin nachweisbar war in Gemeinschaft mit einer andern Base, die ich für Narcein halten möchte. Als ich die beiden Sorten Mohnkapseln nur mit Wasser extrahirte, also Bedingungen, wie sie bei Darstellung eines Mohnaufgusses eingehalten werden, erfüllte, wurden gleiche Resultate gewonnen, nur fehlte das aus alkalischer Flüssigkeit in Petroleumäther übergehende krystallisirte Alkaloid und auch der Gehalt an Morphin war in diesem Auszuge gering [4]).

---

[1]) Cfr. Annal. d. Ch. und Ph. 140 p. 145, auch Suppl. 4. p. 50.

[2]) Vergl. z. B. Winkler und Buchner im N. Rep. f. Pharm. B. 16. p. 35 u. 38.

[3]) Buchner's Rep. 2. Reihe. B. 9, p. 1. Vergl. ferner ibid. 1. Reihe. B. 39. u. 2. Reihe. B. 1, 3 und 7; ferner Meurin N. Rep. f. Pharm., B. 2, p. 462.

[4]) Ich möchte hier noch ein Paar Worte über zwei andere Substanzen einschieben, die ebenfalls als Betäubungsmittel benutzt werden, ich meine das Lactucarium (den eingetrockneten Milchsaft der Lactuca virosa und sativa L.) und den indischen Hanf mit den aus ihm angefertigten Präparaten (Haschisch, Ganjah etc.). Die Untersuchungen über die wirksamen Stoffe dieser Substanzen scheinen mir noch nicht abgeschlossen zu sein und ich will hier auch nur die Frage ins Auge fassen, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung sie zu Verwechselungen mit Alkaloiden überhaupt und speciell mit Opiumalkaloiden verleiten können. Herr

§. **375.** Für die quantitative Bestimmung des Morphins kann ebenfalls die Mayer'sche Methode in Anwendung kommen, jedoch gelten für die Ausführung, was Concentration der Lösungen anbetrifft, die bereits beim Atropin beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Den Wirkungswerth eines CC. der Mayer'schen Lösung fand Kubly = 0,01886 Gran trocknen Morphins (Mayer giebt 0,02 Gran an). Kurz bevor das Ende der Reaction erreicht ist, bringt jeder in die Flüssigkeit gelangende Tropfen der Quecksilberlösung einen gallertartig zusammenballenden Niederschlag hervor, welcher sich fest an die Wandungen des Gefässes anlegt. Sobald die Sättigung vollendet ist, lässt der nächste in die Flüssigkeit fallende Tropfen diese Erscheinung nicht mehr erkennen. Sollten Zweifel darüber bleiben, ob das Ende der Reaction eingetreten, so kann man eine Probe der Flüssigkeit abfiltriren und versuchen, ob durch Zusatz neuer Mengen des Reagens noch ein Niederschlag erfolgt.

Der Ausfall einer quantitativen Bestimmung des Narkotins mittelst des Mayer'schen Reagens ist minder abhängig von der Concentration. In Lösungen von 1 : 200 und 1 : 350 erhielt Knbly gleiche Resultate; bei stärker verdünnten ist das Ende der Reaction nicht mehr recht genau zu erkennen. Es empfiehlt sich die Mayer'sche Lösung zu diesem Versuche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, so dass 1 CC. 0,009595 Grm. entspräche (1 CC. der unverdünnten Lösung entspricht nach Kubly's Erfahrungen 0,01919 Grm. trocknen Narkotins. — Mayer giebt den Wirkungswerth = 0,0213 an). Das Ende der Reaction wird wie beim Atropin erkannt (vergl. §. 336). Sind Morphin und Narkotin gemeinsam vorhanden, so entspricht die Zahl der verbrauchten CC. des Reagens der Summe von CC., welche die beiden vorhandenen Alkaloide erlangen würden, falls jedes einzeln anwesend wäre.

Delphinin.

§. **376.** Das Delphinin, das Alkaloid der Stephanskörner (Semen Staphidis agriae von Delphinium Staphisagria L.) gehört zu denjenigen, welche schon durch Benzin der sauren wässrigen Lösung entzogen werden. In Petroleumäther geht es aus der sauren nicht, aus der alkalischen Lösung

---

G. P. Masing hat auf meine Veranlassung übernommen Herba Lactucae virosae und gutes Lactucarium, Herba cannabis indicae und ein in Alexandria gekauftes Haschisch in der in §. 287 beschriebenen Weise zu untersuchen; er konnte aus den sauren Auszügen mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform aus keiner der 4 Substanzen etwas Alkaloidisches gewinnen. Cannabis indica und Haschisch gaben nur aus der alkalischen Lösung an Amylalkohol geringe Spuren einer Substanz ab, die aus wässriger Lösung durch Kaliumwismuthjodid gefällt und von Fröhde'schem Reagens sehr vorübergehend violettroth gefärbt wurde. Mit Morphin wird diese Substanz kaum verwechselt werden können, da sie die übrigen Reactionen (Husemann's) nicht giebt. Herba Lactucae gab ebenfalls nur aus alkalischer Lösung und nur an Amylalkohol etwas ab, welches durch Kaliumwismuthjodid fällbar war, aber durch Fröhde's Reagens nicht gefärbt wurde. Aus dem Lactucariumauszuge war auch, nachdem er alkalisch gemacht war, durch die 4 Flüssigkeiten nichts Verdächtiges auszuschütteln.

sehr langsam über. Chloroform entzieht es ziemlich reichlich schon der sauren, leichter noch der alkalisch reagirenden wässrigen Lösung. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzin, Chloroform etc. hinterbleibt es amorph.

Ammoniak, Kali, kohlensaures Kali fällen aus saurer wässriger Lösung und lösen, im Ueberschuss zugefügt schwer. Auch saures kohlensaures Natron fällt schon in der Kälte theilweise, leicht beim Erwärmen. In Aether ist Delphinin leicht löslich, mittelst desselben kann es von einem zweiten, in den Stephanskörnern vorkommenden Alkaloide, den Staphisagrin getrennt werden.

Die charakteristischen Reactionen dieses, allerdings für die Praxis wenig beachtenswerthen Stoffes sind bereits unter den Gruppenreactionen vorgeführt. In physiologischer Beziehung zeigt das Delphinin manche Aehnlichkeit mit Veratrin und Aconitin.

Nicotin und Coniin.

§. 377. Beide Alkaloide sind früher schon als solche bezeichnet worden, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit intensivem Geruch ausgestattet und die leichter flüchtig sind, wie die bisher abgehandelten Pflanzenbasen. Ersteres macht den wirksamen Bestandtheil des Tabaks [1]) (Blätter von Nicotiana Tabacum L., rustica L., macrophylla Spreng. etc.) aus, es findet sich in den aus diesen dargestellten Präparaten, im Tabaksrauche u. s. w. Die letztgenannte Substanz bildet den vorzugsweise wirksamen Stoff des Schierlings, des Conium maculatum L. Letzterer führt es sowohl in den Stengeln und Blättern (frisch = 0,01 — 0,03 %), wie namentlich auch in den Früchten (0,14 %) [2]). Bei der vielfachen Anwendung, die der Tabak, sei es in Form von Rauch- oder Schnupftabak, erfährt, hat man zu erwarten, dass bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Nicotin hie und da auftreten könne, und es ist in der That nachgewiesen worden, dass das namentlich durch Tabaksrauch dem Körper zugeführte Nicotin in diesem theilweise resorbirt wird. Auch absichtliche und zufällige Vergiftungen mit Tabak, namentlich aber solche mit der Tabakssauce der Pfeifen, sind häufiger beobachtet worden [3]). Das Coniin hat

[1]) Den Gehalt der verschiedenen Tabakssorten an Nicotin findet man zu 1,5 — 7 % angegeben. Bei der Gährung, beim Schwitzen etc., verringert sich der Gehalt bedeutend.

[2]) Ueber die Wirkung des auch aus Conium maculatum dargestellten Conhydrins und des Methylconiins ist nichts Genügendes bekannt. Beide scheinen als Zersetzungsproducte aus dem Coniin hervorzugehen. In dem Wassersehierling, Cicuta virosa, findet sich kein Coniin. Die Vergiftungen, die namentlich mit der für Sellerie gehaltenen Wurzel dieser Pflanze nicht selten beobachtet worden sind, müssen auf einen bisher noch nicht genügend erforschten Stoff zurückgeführt werden. Der Chemiker ist bei einer solchen Vergiftung vorläufig nicht im Stande, das Gift zu constatiren.

[3]) Ueber eine Vergiftung nach äusserlicher Application von Tabaksblättern vide Oestr. Zeitschr. f. Pharm. J. 2. p. 418. — Vorkommen von Nicotin in Lunge und Leber eines Schnupfers, v. Morin. Gaz. hebd. 1861. p. 52.

mitunter zu zufälligen Vergiftungen Anlass geboten, indem das Kraut des Schierlings mit Petersilie u. dergl. verwechselt wurde.

§. 378. Ueber die Wirkungen beider Alkaloide sind wir noch nicht so weit unterrichtet, als dies wünschenswerth wäre. Der Tod scheint beim Nicotin durch eine Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln herbeigeführt zu werden [1]), beim Coniin scheint namentlich eine Lähmung der peripherischen Nerven stattzufinden, während das Herz noch lange nach dem Tode pulsirt. Bei Vergiftungen mit Nicotin hat man mitunter die Magen- und Darmwandungen mehr oder minder stark entzündet gesehen. In einzelnen Fällen behauptet man, den Geruch des Alkaloides bei der Section bemerkt zu haben, in anderen ist das nicht beobachtet [2]). Die Frage, ob die beiden Alkaloide unverändert ins Blut übergehen und durch den Harn abgeschieden werden, ist noch nicht erledigt worden. Wright behauptet, dass durch Nicotin die Mischung des Blutes alterirt werde. In den Contentis von Magen und Darm damit vergifteter Thiere hat man Nicotin mehrmals nachgewiesen. Ebenso hat Taylor es in der Zunge solcher Thiere und (Spuren auch) im Blute darthun können. In der Leber, im Herzen und der Lunge fand sich das Gift nicht.

§ 379. Für beide Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, sich an der Luft, in der Hitze, unter Einfluss starker Säuren und Alkalien mehr oder minder vollständig zu zersetzen. Bei Versuchen, dieselben abzuscheiden, muss hierauf, ebenso wie auf die schon erwähnte Neigung sich zu verflüchtigen, besonders Rücksicht genommen werden. Dass die unveränderte Stas'sche Methode hier nicht gut anzuwenden ist, habe ich schon oben angedeutet. Als Hauptgrund zu dieser Behauptung muss ich noch einmal hier den vorführen, dass es schwierig ist, bei der Reinigung durch schwefelsäurehaltiges Wasser der ätherischen Lösung dieser Alkaloide, namentlich der des Coniins, alles Alkaloid zu entziehen, weil, wenigstens das schwefelsaure Salz dieser Pflanzenbase, in Aether nicht ganz unlöslich ist. Auch darauf habe ich schon hingewiesen, dass die unveränderte Erdmann-Uslar'sche Methode bei Aufsuchung dieser Alkaloide nicht ganz zweckmässig ist, weil einmal das Abdampfen des mit Ammoniak übersättigten wässrigen Auszuges mitunter einen Theil des Alkaloides fortführt, andrerseits aber auch beim Verdunsten der letzten reinen Lösung in Amylalkohol ein Theil des Alkaloides verloren werden kann. Aehnliche Bedenken als das letztere halten mich auch ab, die Benutzung der für das Strychnin und andere Alkaloide gegebenen Abscheidungsmethode mit Benzin oder Petroleumäther hier ohne Weiteres zu empfehlen. Allerdings ist der Siedepunkt des Benzins

---

[1]) Vergl. übrigens Traube im Medic. Centr.-Blatt. Leipzig 1863. p. 103, sowie Nasse's Beitr. zur Physiologie d. Darmbewegung. Leipzig 1866.

[2]) Ueber Veränderungen, die bei Nicotin- und Coniinvergiftungen von Jacubowitsch an Hirn- und Rückenmark beobachtet worden sind, vergleiche dessen „Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirn- und Rückenmarks", 1857. p. 44. sowie Guttmann in der klin. Wochenschr. f. 1866.

und namentlich des guten Petroleumäthers weit niedriger, als beim Amylalkohol, indessen wird doch auch mit diesen Flüssigkeiten ein Theil des Alkaloides verdunsten. Eher könnte schon mittelst Chloroform die Untersuchung angestellt werden. Alle diese Flüssigkeiten entziehen das Alkaloid nur der alkalischen wässrigen Lösung, nicht der sauren. Gute Resultate habe ich erzielt, als ich die für Atropin speciell empfohlene Abscheidungsmethode mit Amylalkohol und Aether benutzte (§. 332) und auch Reichardt hat eine analoge Modification des Erdmann-Uslar'schen Verfahrens für Coniin als brauchbar erkannt [1]). Ebenso hat mir eine Modification der Abscheidungsmethoden mit Petroleum oder Benzin, bei der das Alkaloid zuletzt in Aether übergeführt wurde, sehr gute Resultate gegeben.

Für die Abscheidung des Nicotins und Coniins hat man auch eine Methode vorgeschlagen, die auf Destillation der Gemenge beruht, in denen man das flüchtige Alkaloid vermuthet. Die zu untersuchende Substanz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Kalilauge zur stark alkalischen Reaction versetzt und aus einer Glasretorte mit vorgelegtem Kühlapparat destillirt. Das sich condensirende Destillat wird den Geruch des Alkaloides zeigen, beim Schütteln mit Aether dasselbe an diesen abgeben. Bei den Vorproben habe ich auf diese Abscheidungsmethode bereits Rücksicht genommen, die ich für den dort vorliegenden Zweck empfehlen will. Hat man aber erst die begründete Vermuthung gewonnen, dass eins dieser Alkaloide vorhanden, so gebe ich den oben erwähnten Abscheidungsmethoden den Vorzug. Die Differenz zwischen dem Siedepunkte des Wassers und denjenigen des Nicotins und Coniins ist so gross, dass jedenfalls die Destillation bis fast zur Trockne geschehen muss, wenn man sicher sein will, möglichst alles Alkaloid in das Destillat übergeführt zu haben. Es ist aber eine theilweise Zersetzung des Alkaloides unvermeidlich, wenn es so lange bei Gegenwart von Wasser und Alkali erhitzt wird.

§. 380. Beim Verdunsten der Lösungen in Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzin hinterbleibt Nicotin oder Coniin in Form einer öligen Substanz, die, namentlich wenn man etwas erwärmt (die Wärme der Handfläche reicht dazu aus), den charakteristischen Geruch des Alkaloides zeigt.

Für die weitere Erkennung der beiden Alkaloide können folgende Eigenschaften wichtig werden.

§. 381. **Das Nicotin** ist rein eine farblos ölige Flüssigkeit von 1,048 sp. Gew. Schon unter 100° C. dunstet es weisse Nebel ab; der eigentliche Siedepunkt liegt bei 240° C., bei welcher Temperatur es indessen nur zum Theil unverändert überdestillirt, zum Theil aber sich zersetzt, indem braungefärbte, harzige Producte entstehen. Mit Wasser und Amylalkoholdämpfen verflüchtigt es sich in beträchtlicher Menge. Bei — 10° wird es noch nicht fest. Es reagirt stark alkalisch, dreht die Polarisationsebene stark nach links. Es riecht, namentlich bei schwachem Erwärmen stark und widerlich nach Tabak, schmeckt scharf ätzend. Aus der Luft nimmt es Wasser auf, löst sich in Wasser scheinbar in jedem Verhältniss, wird durch Aetzkali aus solcher Lösung theilweise abgeschieden. Die wässrige Lösung

---

[1]) Reichardt hatte Gelegenheit, seine Modification bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen zu erproben, die in Folge des Genusses von Schierlingkraut gestorben waren. Insofern muss ich den von mir vorgeschlagenen Abscheidungsverfahren den Vorzug geben, als bei ihnen eine reine Aetherlösung erhalten werden kann, in der bei richtigem Arbeiten kein Amylalkohol oder Benzin vorhanden ist.

wirkt in mancher Beziehung ähnlich der Aetzammoniakflüssigkeit. Weingeist und Aether lösen ebenfalls in jedem Verhältniss. Bei Destillation von Weingeist- und Aetherlösungen soll anfangs kein Nicotin mit übergehen. Verdünnte Säuren lösen leicht. Die Lösungen der Salze lassen sich bei einiger Vorsicht ohne grossen Verlust an Nicotin auf ein kleines Volum abdampfen, doch kann bei bedeutendem Ueberschuss von Säure eine Zersetzung des Nicotinsalzes statthaben. Aus den Salzen wird Nicotin durch Alkalihydrat, auch durch Magnesia, Kalk etc. frei gemacht. Andererseits fällt Nicotin manche Oxydhydrate der schweren Metalle (Blei, Kupfer, Kobalt etc.). Salzsaures Nicotin ist leichter flüchtig, als die reine Base. Dieses Salz ist in Weingeist leicht, in Aether nicht löslich (die Löslichkeit in Alkohol gestattet Trennung von Chlorammonium). Auch oxalsaures Nicotin ist in Alkohol löslich (oxalsaures Ammoniak nicht). Am Lichte färbt sich Nicotin bald gelb und braun, indem es dickflüssig wird, es hinterlässt dann beim Verdunsten braune harzige Substanzen, die theilweise in Petroleumäther nicht löslich sind.

Ueber das Verhalten gegen die Gruppenreagentien ist schon das Nöthige gesagt worden. Ich mache hier noch einmal auf das Verhalten gegen Goldchlorid, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Kadmiumjodid, Sublimat und Gerbsäure aufmerksam. Platinchlorid giebt, wie früher erwähnt, einen amorphen weisslich-gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten wieder abscheidet, und zwar jetzt gelb krystallinisch. Aus stark salzsaurer Nicotinlösung in viel Wasser scheidet sich anfangs kein Niederschlag ab, wohl aber nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches Sediment.

Sonstige Reactionen:

1. Der ölige Rückstand des Nicotins, mit einem Tropfen Salzsäure von 1,12 sp. Gew. gelinde erwärmt, soll hell violett werden, auf Zusatz von 1 Tropfen conc. Salpetersäure aber schön intensiv orange.

2. Chlorgas färbt Nicotin braun, das Product ist in Alkohol löslich und scheidet sich aus solcher Lösung krystallinisch ab.

3. Cyangas färbt ebenfalls braun; das Product kann aus Weingeist nicht krystallinisch abgeschieden werden. Beiden Reactionen kann nur geringe Bedeutung beigelegt werden.

4. Platinchlorür fällt röthlichen krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist, beim Erkalten dieser Lösung wiederkehrt.

5. Gallussäure fällt flockigen Niederschlag.

6. Ein Tropfen Nicotin, auf trockene Chromsäure gegossen, soll nach Kletzinsky sogleich verglimmen unter Entwicklung eines Geruches nach Tabakcamphor.

§. **382.** Es wird behauptet, dass selbst nach 7 Jahren Nicotin in Ueberbleibseln eines vergifteten Thieres nachweisbar gewesen.

§. **383.** **Coniin** ist ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit, die durch Licht und in der Wärme leicht zersetzt wird, im Ganzen ähnlich dem Nicotin. Das sp. Gew. ist zu 0,89 gefunden. Der Siedepunkt bei 187°,5 — 189° (212°); jedoch verflüchtigt es sich schon unter 100° in beträchtlicher Menge, selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum. Auch mit Wasser destillirt es, wobei es aber, wie gesagt, theilweise zersetzt wird. Es riecht eigenthümlich (verdünnt entfernt an Mäuseharn erinnernd), schmeckt scharf, ähnlich dem Nicotin. Es verbrennt, entzündet, beim Luftzutritt. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es alkalisch. Es absorbirt

Wasserdampf, löst sich in Wasser viel schwieriger als Nicotin (in etwa 100 Theilen). Die Lösung wird beim Erwärmen trübe (Unterschied von Nicotin). Leicht löslich ist es in Weingeist; die concentrirte Lösung wird durch Wasser getrübt. Auch in Aether, Benzin, Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther ist es sehr leicht löslich, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff. Coniin soll Eiweiss coaguliren (Nicotin und die festen Alkaloide nicht). In verdünnten Säuren löst es sich, die Lösungen zersetzen sich meistens beim Eindampfen, wobei ein Theil der Basis leicht verloren wird. Bei Ueberschuss von Säure, namentlich Salzsäure, wird die Flüssigkeit violett oder blau gefärbt. Salzsaures Coniin ist durch das Verhalten seiner Krystalle gegen polarisirtes Licht, in dem sie das prachtvollste Farbenspiel zeigen, leicht vom Chlorammonium zu unterscheiden. Es ist in Alkohol löslich. Auch das Oxalat des Coniins wird von Alkohol gelöst.

Zur Unterscheidung von Nicotin kann die Leichtlöslichkeit des Platindoppelchlorides in Wasser, Weingeist und Aether, und das Verhalten des Coniins gegen Kaliumkadmiumjodid [1]) dienen.

Reaetionen:

1. Mit wasserfreiem Salzsäuregas behandelt, wird Coniin purpurroth, dann tief indigoblau. Mit Salzsäure von 1,12 sp. Gew. verdunstet, hinterlässt es blaugrüne krystallinische Masse. Chlorwasser giebt in wässriger Lösung weisse Trübung.

2. Jodsäure fällt aus alkoholischer Lösung weiss.

3. Chlorsilber wird von Coniin gelöst. Aus der Lösung von Silbersalpeter fällt Coniin Silberoxyd, welches es, im Ueberschuss angewendet, später reducirt.

§. 384. Will man eine Vergiftung mit Schierlingkraut constatiren, so möge man sich bemühen, im Object der Untersuchung die Blätter und die so charakteristisch gestalteten Früchte der Pflanze aufzufinden. (Vgl. Fig. 16.)

Fig. 16.

§. 385. Eine Unterscheidung des Nicotins und Coniins von denjenigen Alkaloiden, welche wie sie aus alkalischer wässriger Lösung durch Petroleumäther aufgenommen werden, d. h. besonders vom Strychnin, Bruein, Chinin, Emetin, Veratrin, Papaverin, bietet wegen der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften keine Schwierigkeiten dar. Auch eine Trennung ist wenigstens bei dem in Wasser leicht löslichen Nicotin leicht auszuführen. Coniin ist nun allerdings in Wasser schwerer löslich, doch würde auch hier noch eine Trennung durch dieses Mittel versucht werden können. Uebrigens könnte Coniin vom Strychnin und Brucin auch durch absoluten Aether, vom Chinin, Veratrin und Papaverin durch kalten Petroleumäther isolirt werden.

Wie schon früher (§. 248) gesagt worden, könnte durch die empfohlenen

[1]) Doch habe ich kürzlich ein Coniin erhalten, dessen Kadmiumniederschlag ebenfalls theilweise krystallinisch wurde.

Ausscheidungsmethoden auch Anilin isolirt werden und dasselbe, insofern es ebenfalls flüssig ist, zu Verwechselungen mit Nicotin und Coniin verleiten. Mit letzterem theilt es auch die Wirkung auf Eiweis. Indessen ist der Geruch dieser drei amidischen Substanzen doch sehr verschieden. Es würde auch das Anilin an seinen Reactionen gegen Chlorkalk und gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali leicht erkannt werden können. Vom Coniin könnte man dasselbe endlich auch durch seine Fällbarkeit mittelst Platinchlorid, vom Nicotin durch die Wirkung gegen Eiweiss [1]) unterscheiden. Bei Anstellung der physiologischen Reaction zeigt Coniin Eigenthümlichkeiten, welche denen des Curarins nicht ganz unähnlich sind. Die physikalischen Eigenschaften, namentlich auch das Verhalten gegen Lösungsmittel ist aber bei diesen beiden Alkaloiden so verschieden, dass, falls das eine oder andere nach den für sie in Vorschlag gebrachten Methoden isolirt worden, keine Verwechselung möglich wäre.

Colchicin.

§. **386.** Der wirksame Stoff der Colchicumknollen und Colchicumsamen (von Colchicum autumnale L.), die beide in der Medicin angewendet werden (Vinum und Acetum Colchici, Tinctura Colchici tuberum etc.).

Eine Vergiftung mehrerer Personen mit Colchicumwein ist vor mehreren Jahren in Berlin vorgekommen. Eine Beschreibung der dabei beobachteten Symptome siehe Archiv für Pharmacie, B. 131, p. 1 [2]).

§. **387.** Das Colchicin geht theilweise schon aus der sauren wässrigen Lösung in Benzin, Aether, Chloroform und Amylalkohol (nicht in Petroleumäther) über, schliesst sich also insofern an das Caffein etc. an, doch scheint die Extraction wenigstens durch einige dieser Lösungsmittel (Aether) nicht vollständig erreicht zu werden. Es ist deshalb gut, nachdem die saure wässrige Lösung mehrmals mit dem Lösungsmittel behandelt war, auch noch aus der alkalischen Flüssigkeit einige Male mit demselben Lösungsmittel auszuschütteln. Wenn auch der Uebergang aus der sauren Flüssigkeit in Amylalkohol oder Chloroform leichter erfolgen mag, als in Benzin, so möchte ich doch zur Benutzung des letzteren rathen, da dasselbe nicht so viele fremde Stoffe lösen wird. Einige fremde Substanzen kann man zuvor durch

---

[1]) Mit diesen beiden flüchtigen Alkaloiden könnten endlich noch allenfalls das Spartein und Mercurialin, zwei flüssige und stark riechende Basen, deren erstere im Sarothamnus Scoparius Wimm., und deren letztere in der Mercurialis annua L. aufgefunden worden, verwechselt werden. Die besprochenen Abscheidungsmethoden würden auch diese liefern. Mercurialin ist indessen durch die Unlöslichkeit seines Oxalates in Alkohol ausgezeichnet, Spartein ist in Wasser sehr schwer löslich, auch sein Platindoppelchlorid und seine Verbindung mit der Pikrinsäure ist sehr schwer löslich.

[2]) Ueber andere Vergiftungen siehe Husemann's Toxicologie, auch namentlich noch das neuerdings erschienene Supplement zu derselben. Berlin, Reimer, 1866.

Ausschütteln mit Petroleumäther fortschaffen. Beim Verdunsten der betreffenden Lösungen hinterbleibt Colchicin als gelblich gefärbte amorphe Masse. In manchen Fällen wird man direkt diesen Rückstand benutzen können, um die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen.

§. 388. Bei dem oben erwähnten Berliner Vergiftungsfalle bediente sich Wittstock folgenden Verfahrens, um das Gift abzuscheiden. Der Mageninhalt wurde mit grossen Mengen Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gemischt, gut durchgeschüttelt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat bei 30 ° R. zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in destillirtem Wasser gelöst, das abgeschiedene Fett etc. abfiltrirt. Das Filtrat vorsichtig abgedunstet, aus dem hier bleibenden Residuum fremde Stoffe durch Zusatz von Alkohol und Filtration abgetrennt und zur Syrupsconsistenz verdunstet. Die syrupdicke Flüssigkeit wurde in destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt, bis auf eine Unze (30 Grm.) abgedunstet, eine halbe Drachme (2 Grm.) gebrannte Magnesia zugesetzt und 3 Unzen Aether (90 Grm.) zugefügt. Nach hinreichender Einwirkung des Aethers wurde dieser wieder abgehoben und an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auch der hier bleibende Rückstand wurde noch einmal in Wasser aufgenommen, die Lösung des Alkaloides von ungelöst gebliebenen Fetten abfiltrirt, das Filtrat verdunstet. Der hier bleibende Rückstand gab die für Colchicin wichtigen Reactionen mit Gerbsäure, Platinchlorid, Jodtinktur etc.

Schacht hat bei derselben Gelegenheit aus Tinctura seminum Colchici das Alkaloid nach der Stas'schen Methode in Form eines gelben firnissartigen Rückstandes erhalten, der die für Colchicin charakteristischen Eigenschaften besass (jedenfalls aber grossen Verlust gehabt).

§. 389. Von den Eigenschaften des Colchicins sind folgende hervorzuheben:

Es wird beim Verdunsten von alkoholischer und ätherischer Lösung meist als gelblich harzige Masse erhalten, aus wasserreichem Weingeist soll es in kleinen mikroskopischen Nadeln hervorgehen. Bei 130° erweicht, bei 140° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben, zu brauner, erkaltet, glasiger Masse. In Wasser löst es sich langsam, aber in jedem Verhältniss zu neutral reagirender Lösung. Es löst sich leicht in Weingeist. Reines Colchicin soll sich nach Hübler nicht, nach Geiger und Hesse leicht in Aether lösen [1]). Nach meinen Erfahrungen ist es, wie gesagt, auch in Benzin, Amylalkohol und Chloroform, aber nicht in Petroleumäther löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen, die Solutionen werden langsamer oder schneller intensiv gelb gefärbt, indem eine Zersetzung stattfindet. Kochen mit verdünnten Säuren, auch längere Einwirkung von Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren bildet Colchiceïn [2]). Concentrirte Kalilauge liefert in der Hitze braune harzige Substanz.

[1]) Aus diesen und anderen Widersprüchen geht hervor, dass Hübler, von dem die neueste Arbeit über diesen Gegenstand vorliegt (vergl. Pharm. f. Russl., Jahrg. 4. p. 245), mit einer ganz anderen Substanz zu thun hatte, als die früher mit diesem Gegenstand beschäftigten Autoren (Geiger und Hesse, Annal. de Pharm., B. 7, p. 274. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharm., B. 16, p. 1 u. A.).

[2]) Von einigen Seiten ist behauptet, dass das Colchiceïn in der Colchicumpflanze fertig gebildet vorkomme; Hübler bestreitet dies.

Die charakteristischen Reactionen des Colchicins sind schon unter der Rubrik Gruppenreaction mitgetheilt worden. Das Verhalten gegen rauchende [1]) und von salpetriger Säure freie Salpetersäure, gegen Schwefelsäure und Erdmanns Reagens, Goldchlorid, Platinchlorid ist besonders beachtenswerth.

Chlorwasser bringt in den wässrigen Lösungen des Colchicin gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orange Farbe löst.

§. **390.** Das Colchicin kann von Caffein, Cubebin, Veratrin, Delphinin etc. schon durch seine Farbe unterschieden werden. Ebenso durch sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak, und gegen rauchende Salpetersäure. Das augenblicklich über diesen Stoff Bekannte genügt nicht, um darauf hin Vorschläge zur Trennung von den genannten Alkaloiden machen zu können.

Solanin.

§. **391.** Ein giftiger Bestandtheil der Kartoffelkeime, der auch in den Früchten des Nachtschattens (Solanum nigrum L.) und Theilen anderer Solanumarten angenommen werden kann. Ueber die chemische Natur dieser Substanz sind verschiedene Meinungen verbreitet. Während ein Theil der Chemiker sich der Ansicht O. Gmelins anschliesst, dass das Solanin stickstofffrei, also kein Alkaloid sei, hält ein anderer, und an ihrer Spitze Zwenger, daran fest, dass der Stoff, wenn auch geringen Gehalt an Stickstoff besitze. Zwenger hat das Solanin in zuckerartige Substanz und das (nach ihm ebenfalls stickstoffhaltige) Solanidin gespalten. Wenn man auch diesen Umstand herbeigezogen hat, die Alkaloidnatur des Solanins zu läugnen und es in die Gruppe der Glycoside einzuordnen, so muss es doch durchaus vereinbar erscheinen, dass ein alkaloidischer Stoff zugleich Glycosid sei.

Da nur in demjenigen Stadium, in welchem die Kartoffeln keimen und vorzugsweise in den Keimen selbst dasjenige Quantum von Solanin vorhanden, welches nothwendig ist, um schädliche Einflüsse auf Menschen und Thiere auszuüben [2]), so ist es erklärlich, dass Vergiftungen mit diesem Stoff selten beobachtet worden sind. Jedenfalls liegen auch noch keine befriedigenden Studien über seine Wirkungsweise vor [3]). Soviel ist aber beachtenswerth, dass einzelne Thiere gegen das Solanin immun zu sein scheinen, man darf deshalb, wenn man einmal im Mageninhalte von Hausthieren dasselbe nachweisen kann, nicht ohne Weiteres auf Vergiftung mit diesem Stoffe schliessen.

---

[1]) Auch Colchicein färbt sich mit diesem Reagens dunkel violett, später gelb.

[2]) In der Solanum Dulcamara L. und dem von dieser Pflanze dem Arzneischatze gelieferten Stipit. Dulcamarae ist der Gehalt von Solanin, wenn überhaupt ein solcher schon unzweifelhaft angenommen werden darf, so gering, dass sie hier kaum Beachtung finden können. Ueber das in der Dulcamara vorhandene Dulcamarin habe ich keine Erfahrungen sammeln können.

[3]) Vergl. darüber bei Husemann u. A.

§. 392. In Bezug auf die chemische Abscheidung des Solanins ist besonders auf die Leichtigkeit hinzuweisen, mit der sich der Körper durch verdünnte und concentrirte Säuren spalten lässt. Schon kalte ververdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen langsam zu Zucker und Solanidin[1]), während kalte concentrirte Salzsäure Solanicin giebt. Kochen mit verdünnten Alkalilaugen erträgt das Solanin ohne Zersetzung. Ausserdem kann man das Solanin als leicht löslich in den meisten sehr verdünnten Säuren (und demnach auch die Salze desselben als löslich) ansehen, während das freie Alkaloid in Wasser fast unlöslich genannt werden muss. Es würde zwar bei der Abscheidung aus Kartoffelkeimen nicht nöthig sein, diese zunächst mit säurehaltigem Wasser zu extrahiren, weil der Saft derselben an und für sich sauer reagirt. Dagegen wird bei gerichtlich-chemischer Prüfung solcher Objecte, die neutral oder alkalisch reagiren, nicht zu vermeiden sein, dass man kurze Zeit mit Wasser und unter Zusatz von soviel Säure, dass gerade eine deutlich saure Reaction eingetreten, macerirt[2]), auch wohl die Maceration noch ein zweites und drittes Mal in derselben Weise wiederholt. Jedenfalls muss die Säure in möglichst geringem Ueberschusse vorhanden sein und Wärme sowie längere Dauer der Maceration vermieden werden. Der wässrige Auszug, dessen Volum nicht zu gross sein möge, wird, nachdem er mit Kalk (besser Magnesia) neutralisirt worden, auf ein kleines Volum gebracht, und nachdem er erkaltet ist, filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgekocht und kochend heiss filtrirt. Sind irgendwie grössere Mengen des Alkaloides vorhanden, so wird beim Erkalten der alkoholische Auszug gelatiniren. Auch warmer Amylalkohol nimmt nach meiner Erfahrung das Solanin zu vollkommen dünnflüssiger Lösung auf, die aber beim Erkalten so stark gelatinirt, dass bei einem Verhältniss von mindestens 1—2000 das Gefäss mit der Gelatine ohne zu verschütten umgedreht werden kann. Aus weniger concentrirten Lösungen in gewöhnlichem Weingeist sowohl als in Amylalkohol scheidet es sich bei langsamem Erkalten mitunter in deutlichen Krystallnadeln ab. Ich muss auf dieses eigenthümliche Verhalten des Solanins gegen Aethyl- und Amylalkohol ganz besonders Gewicht legen, da es in dieser ausgesprochenen Weise bei keinem einzigen in diese Klasse gehörigen Gifte vorkommt[3]). Auch das Solanidin theilt diese Eigenschaft, die Erscheinung würde also auch dann beobachtet werden, falls ein Theil oder alles Solanin durch Einfluss von verdünnten Säuren (auch der saure

[1]) Vergl. Kromayer im Arch. d. nordd. Apothekervereins. B. 104, p. 113.

[2]) Es sei denn, dass man von vornherein das Object unter Zusatz von Magnesia eintrocknen und den trocknen Rückstand später mit kochendem Weingeist ausziehen wollte. Dabei würden dann allerdings sehr viel fremde Stoffe sich beimengen.

[3]) Kletzinsky macht auch (a. a. O.) darauf aufmerksam, dass Solaninlösung in Wasser sehr bald gelatinirt, falls man sie mit Ueberschuss von Ammoniak, etwas salpetersaurem Silberoxyd und Aetznatron, jedoch alle in solchen Mengen versetzt, dass anfangs kein Niederschlag entstehe.

Magensaft dürfte als eine Substanz bezeichnet werden, die die Spaltung zu Solanidin und Zucker zu bewirken vermag) zerlegt wurde.

Ich habe mich überzeugt, dass eine saure Lösung von Solanin in verdünnter Schwefelsäure beim Schütteln mit Benzin kaum Spuren an dieses abgiebt (vielleicht waren diese Spuren bereits entstandenes Solanidin, welches — nach den Versuchen Kromayer's zu urtheilen — in Benzin löslich ist. Helwig fand reines Solanin ebenfalls in Benzin ganz unlöslich.) Auch aus der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Lösung geht das Solanin nicht in Benzin über und ebensowenig aus sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen in Chloroform oder Petroleumäther. Aether entzieht aus alkalischer Lösung kleine Mengen (Solanidin?) Dagegen wird es der sauren Lösung durch heissen Amylalkohol entzogen. Man ersieht hieraus, dass bei Befolgung der für viele Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode eine Verwechslung mit Solanin nicht zu befürchten steht.

§. **393**. Nur bei der für Morphin empfohlenen Modification dieser Methode wird das Solanin in gleicher Weise wie das Morphin isolirt [1]). Das so verschiedenartige Verhalten beider, wo sie in alkoholischer und amylalkoholischer Solution vorliegen, ferner ihre verschiedenen Reactionen gegen die früher besprochenen Gruppenreagentien machen eine Verwechslung beider fast unmöglich. Insoweit gleicht Solanin dem Morphin, als es in Aether unlöslich ist, doch ist wiederum für ersteres die so leichte Spaltbarkeit zu Solanidin beachtenswerth. Das durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehende Solanidin ist in Aether leicht löslich, das beim Eindampfen mit Salzsäure aus Morphin sich bildende salzsaure Morphin ist in Aether unlöslich.

Dass die Spaltung des Solanin zu Solanidins bei letzterem Versuche vollendet sei, erkennt man an der Löslichkeit in Aether, auch an der Unlöslichkeit des Solanidins in concentrirter Salzsäure (die allerdings auch salzsaures Morphin schwer löst). Auch das zweite bei der Spaltung des Solanins entstehende Product, der Zucker, kann dazu dienen, die Gegenwart des Alkaloides wahrscheinlich zu machen, wenn man ihn durch seine reducirende Wirkung auf alkalische Zuckerlösung etc. constatirt.

§. 394. Das Solanin [2]) wird wie aus den oben angestelltenErörterungen schon theilweise hervorgeht, durch Verdunsten seiner Lösungen theils amorph, theils krystallinisch erhalten und zwar in letzterem Falle in langen nadel- oder haarförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 235° C. Dass es nach Helwig leicht sublimirt werden

---

[1]) Dass dem so ist, davon konnte ich mich kürzlich bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen überzeugen, welche letztere unter verdächtigen Umständen gestorben waren. Nachdem ich fast den ganzen im §. 287 beschriebenen Gang durchgemacht hatte, ohne ein Alkaloid zu finden, erhielt ich schliesslich mit Amylalkohol einen alkaloidischen Rückstand, den ich als Solanin erkannte.

[2]) In der folgenden Zusammenstellung folge ich den Zwenger-Kind'schen Angaben.

kann, ist schon früher gesagt; sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzin, Petrolenmäther, Chloroform und verdünnte Säuren ist schon oben erörtert worden, auch bereits mitgetheilt, dass es durch Kalk, Magnesia, Ammoniak, Alkalihydrate etc. aus den wässrigen Lösungen seiner Salze präcipitirt wird (gelatinös). Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend, seine Reaction schwach alkalisch. Seine Salze sind in Wasser löslich, unbeständig, (beim Erwärmen scheiden sie meistens Solanin ab), sauer reagirend, auch in Alkohol leicht, in Aether aber schwer löslich.

Nach Clarus soll Solanin mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich vorübergehend hellblau und dann grün färben, eine Reaction, die aber hinsichtlich der Empfindlichkeit lange nicht mit derjenigen des Strychnins concurriren kann.

Nach Helwig giebt eine Spur Solanin, mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) gelöst und auf dem Objectträger nicht völlig zur Trockne verdunstet, einen krystallinischen Rückstand (vierseitige Säulen). Wird diese noch feuchte Masse allmählig erwärmt, so färbt sie sich leicht roth, später purpur-, endlich braunroth. Beim Erkalten wird die Masse violett, dann schwarzblau, endlich grün. In der gefärbten Masse lässt das Mikroskop farblose Krystalle erkennen.

Auf das Verhalten gegen Schwefelsäure allein und Schwefelsäure-Bromwasser will ich hier nochmals hingewiesen haben. Gesättigte Lösung von Jod in reinem Wasser, die an sich hellbräunlich gefärbt ist, wird mit verdünnten Solaninlösungen dunkelbraun.

§. 395. Das Solanidin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln oder (aus Aether) in vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt 200° C. Es sublimirt bei raschem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung. Geschmack bitter, Reaction etwas stärker alkalisch als Solanin, giebt besser ausgebildete (theilweise krystallinische) Salze als Solanin. Die alkoholische salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid gefällt. Analoge Reaction als die oben beschriebene der Schwefelsäure gegen Solanin tritt auch bei Anwendung von Solanidin ein (mehr oder minder rein roth). Schon bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure kann man sowohl aus Solanin als aus Solanidin eine vorübergehend röthlich-blaue Lösung erhalten, die besonders auf Zusatz von etwas Alkohol deutlich gefärbt erscheint.

Anhang I.

Digitalin.

§. 396. Der wirksame Stoff der Fingerhutpflanze (Digitalis purpurea L.), wurde neuerdings, abgesehen von seiner Anwendung in Form von Herba Digitalis p. und aus diesem angefertigten Präparaten (Acetum, Tinctura, Extractum Digitalis etc.) auch für sich medicinisch ausgenutzt.

§. 397. Hinsichtlich des chemischen Charakters des Digitalins sind wir ebenfalls noch nicht völlig aufgeklärt. Ein Stickstoffgehalt wird geleugnet, dagegen wird es von Einigen als abgemacht angesehen, dass Digitalin unter Einfluss von Säuren einer Spaltung unterliegen kann, bei

der Zucker gebildet wird [1]). Die Aufnahme des Giftes an dieser Stelle motivirt sich aus den schon früher erwähnten Gründen.

Es ist die Frage, ob es überhaupt schon gelungen, das reine Digitalin zu isoliren und die charakteristischen Reactionen desselben zu studiren. Bedenklich ist jedenfalls schon, dass im Handel zwei Sorten von Digitalin existiren, die in sehr wichtigen Reactionen von einander differiren. Während das sogenannte französische Digitalin mit concentrirter Salzsäure eine allmählig schön grasgrüne Lösung giebt, liefert das deutsche (von Merk) nur eine blassgelbliche Solution. Ist das Grünwerden durch Salzsäure dem reinen Digitalin eigenthümlich oder rührt es von einer fremden Verunreinigung her; ist das durch Salzsäure sich nicht grünfärbende deutsche Digitalin ein Zersetzungsproduct des reinen oder das reine Digitalin [2]) selbst? — Zu diesen hier angedeuteten Zweifeln kommt nun ferner noch ein anderer. Engelhardt [3]) hat durch Destillation der Fingerhutblätter ein flüchtiges Alkaloid gewonnen, welches ölige Consistenz hat, alkalisch reagirt, in Wasser und Chloroform schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist und welchem nach Schweig analoge Wirkungen als den Blättern der Digitalis purpurea zugeschrieben werden müssen. Der Geruch dieses sogenannten „Digitalinum fluidum" wird durchdringend, an Nicotin und Coniin erinnernd, in verdünntem Zustande aber als nicht unangenehm beschrieben. So viel scheint nach dem bisher Ermittelten sicher zu sein, dass der letztbezeichnete Stoff nicht der ausschliessliche Träger der Wirksamkeit der Digitalis sei, dass auch durch das früher Dargestellte (feste) Digitalin physiologische Reactionen leicht hervorgerufen werden können, die denen der Fingerhutblätter entsprechen.

§. 398. Hinsichtlich der Wirkungen des Digitalins muss hervorgehoben werden, dass dieselben höchst charakteristisch sind, und dass der Arzt, wenn er an das Krankenbett eines mit diesem Stoff Vergifteten gerufen wird, wohl kaum in der Diagnose irren kann. Die stark verlangsamende Wirkung, die es auf Herzthätigkeit und Respiration äussert; die mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigerten Störungen im Darmkanal; die Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerlicher Anwendung hinzugesellt, sind hier besonders beachtenswerth. Dagegen müssen wir zugestehen, dass das Digitalin, so viel wir jetzt urtheilen können, nach dem Tode keine solchen Spuren (pathologische Veränderungen) hinterlässt, dass wir durch diese dort, wo die Symptome bei Lebzeiten nicht genügend be-

---

[1]) Homolle läugnet den glycosidischen Charakter. Vergl. L'Union médicale nouv. sér. T. XXII p. 566 u. 581.

[2]) Die neueste Arbeit über die Chemie des Digitalins ist von Nativelle im Monit. scientifique veröffentlicht. Ich kenne dieselbe bis jetzt nur aus einem Referat des N. Jahrb. f. Pharm. (B. 27, p. 161 u. 225). N. nimmt einen krystallinischen Bestandtheil (Digitalin) und einen amorphen (Digitalein) an. Letzteres scheint identisch zu sein mit Homolle's und Kosmanns Digitalin.

[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jahrg. 5, p. 723.

obachtet werden konnten, auf die wahre Todesursache geleitet würden. Zwar kann nicht geläugnet werden, dass wenn nur eine Spur des Digitalins noch aus den Ueberresten des Körpers (Magen- und Darminhalt) abgeschieden werden könnte, diese genügen würde, um an Fröschen und anderen Thieren die charakteristischen Symptome einer Digitalinvergiftung hervorzurufen. Aber das Digitalin gehört jedenfalls zu den leichter zersetzlichen Pflanzengiften, und es ist nicht anzunehmen, dass es lange den zerstörenden Einflüssen des Körpers, später der Fäulniss, widerstehen könne. Auch müssen wir zugestehen, dass die chemischen Abscheidungsmethoden für das Digitalin bisher noch keinen besonderen Grad von Genauigkeit erreicht haben. Eine Ausscheidung von Digitalin durch den Harn konnten Homolle und Quevenne nicht darthun. Es würde also, wenn sich die Annahme, dass das Digitalin im Körper zersetzt werde, weiter bestätigen sollte, auch das Hauptbeweismittel, welches wir für manche Vergiftung haben, dort wo nach mehr oder minder heftigen Reactionen auf den Körper Genesung eintreten sollte, fortfallen. Nur wenn, wie das allerdings häufig geschehen wird, ziemlich früh nach Genuss des Giftes Erbrechen eintritt, dürfte man mit Sicherheit erwarten, in den ausgeworfenen Substanzen Digitalin chemisch constatiren zu können.

§. 399. In Bezug auf die chemischen Verhältnisse des Digitalins kann ich vorläufig nur so viel sagen dass das (deutsche) Digitalin in Wasser löslich ist, ebenso in verdünnter Schwefelsäure, dass aber diese letztere Lösung bei längerem Erhitzen zerlegt wird (wenigstens nach Walz) [1]). Das französische ist schwer löslich, das krystallisirte Digitalein Nativelle's ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich; Digitalin nach demselben Autor in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Aus der sauren Lösung geht deutsches Digitalin nach meinen Erfahrungen in Petroleumäther nicht, wohl aber in Aether und in Benzin über, schliesst sich also insofern an Caffein u. a. Alkaloiden an. Auch in Chloroform und Amylalkohol geht ein Theil des Digitalins aus saurer und alkalischer Lösung über, ein anderer nicht. In manchen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren wässrigen Auszuge (bei nicht zu hoher Temperatur dargestellt) das Alkaloid mittelst Benzin so rein auszuziehen, dass man es an seinen charakteristischen Reactionen erkennen könnte. Namentlich dürfte dies geschehen, wenn man zunächst die saure Lösung mit Petroleumäther, dann mit Benzin (kalt) schüttelt, dadurch einen kleinen Theil des Digitalins mit einer grösseren Anzahl verunreinigter Stoffe fortnimmt und dann, nachdem durch Zusatz von Magnesia der grössere Theil der freien Säure gesättigt worden, mit neuen Mengen warmem Benzin den zurückgebliebenen grösseren Theil des Alkaloides auszieht. Gerade der Theil des käuflichen Digitalins, der durch Benzin, Chloroform etc. ausgeschüttelt werden kann, giebt die Reaction gegen Schwefelsäure und Brom, dagegen wird er durch Salzsäure nicht grün gefärbt.

[1]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 21, p. 29

§. **400.** Homolle hat für die Abscheidung des Digitalins aus organischen Gemengen folgenden Weg vorgeschlagen. Man trennt den flüssigen Theil des Gemenges durch Coliren von dem festen, trocknet den letzteren und extrahirt den zerriebenen Rückstand mit Alkohol (2—3mal). Der ersterwähnte flüssige Theil des Gemenges wird mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform verdunstet, der Rückstand ebenfalls in Alkohol gelöst. Beide alkoholischen Flüssigkeiten werden gemengt, mit frischgefälltem noch feuchtem Bleioxydhydrat digerirt, letzteres wieder abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgetrennte Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 50 ° C. behandelt, um eine kleine Beimengung fremder Substanz zu entfernen. Da ich bisher keine Gelegenheit gefunden, mir über diese Methode Erfahrungen zu sammeln, so muss ich mich jedes eingehenderen Urtheiles über dieselbe enthalten. Nach den früher von mir ausgesprochenen allgemeinen Gesichtspunkten kann ich allerdings mich mit den Principien derselben nicht einverstanden erklären. Für keinen der bisher abgehandelten Stoffe halte ich neue Arbeiten für so nothwendig als für das Digitalin. Allerdings kann eine genügende Lösung der für die forensische Chemie auftretenden Fragen erst dann erwartet worden, wenn die Widersprüche in den Angaben über die chemische Natur des Stoffes gehoben sind.

§. **401.** **Digitalin**[1]) zeigt wenig Neigung zu krystallisiren (vgl. übrigens die Anmerk. zu §. 399). Es ist im reinen Zustande wenig gefärbt (vielleicht blassgelblich), färbt sich bei 180 ° C., schmilzt aber nicht und zersetzt sich über 200 ° völlig. (Das kryst. Digitalin Nativelle's schmilzt in der Wärme ohne sich zu färben, wird erst später braun, zersetzt sich unter Entwicklung weisser Dämpfe. Das amorphe Digitalein soll nach ihm schwerer schmelzen, gefärbte Dämpfe hinterlassen und einen schwieriger zu verbrennenden kohligen Rückstand geben.) Käufliches Digitalin soll in wässriger Lösung die thierische Membran und Pergamentpapier durchdringen und nach Grandeau leicht mittelst Dialyse abgeschieden werden können. Es ist in Wasser, namentlich warmem, löslich (vergl. §. 399), die Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Auch in verdünnten Säuren, verdünntem und concentrirtem Alkohol ist es löslich. (Krystallisirtes Digitalin löst sich nach Nativelle leichter in starkem, amorphes Digitalein leichter in schwachem Alkohol. Beide sind in alkoholfreiem Aether sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung des kryst. Digitalins schmeckt bitter, nicht scharf, die des amorphen Digitaleins ausserordentlich bitter und scharf.) In heissem Amylalkohol löst sich käufliches Digitalin schwierig; die Lösung scheidet beim Erkalten die grössere Menge des Stoffes wieder ab. Auch gegen heisses Benzin verhält es sich ähnlich. Wahrscheinlich ist indessen im Momente des Freiwerdens grössere Neigung vorhanden, sich in letzterem zu lösen, als wenn das trockene Präparat ohne Weiteres angewendet wird.

Sublimirtes Digitalin mit verdünnter Salzsäure behandelt, ebenso wenn es den Dämpfen von Salzsäure unter einer Glasglocke ausgesetzt wird, giebt octaëdrische Krystalle, die aber sehr leicht zerfliesslich sind. Auch mit Schwefelsäure giebt

---

[1]) Ich habe hier das Digitalin im Auge, wie ich dasselbe aus Digitalis mit Hülfe von Benzin abgeschieden habe. Es stimmt dies mit dem Deutschen, soviel ich mich überzeugen konnte, völlig überein.

es mitunter krystallinische Platten (und vierseitige Säulen) und endlich auch mit verdünnter Salpetersäure.

Das Verhalten gegen Salzsäure ist schon vorher besprochen (das krystallisirte Digitalin färbt sich nach N. grün, das amorphe Digitalin grünlichbraun). Auch das Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Molybdänphosphorsäure und Phosphorsäure ist bereits besprochen. (Vgl. §. 286. 16 u. 1, ferner §. 343). Chlorgas wirkt je nach der Beschaffenheit des Digitalins bald grünfärbend (französisches), bald braunfärbend (deutsches).

Die beste Reaction auf (käufliches) Digitalin ist diejenige der Schwefelsäure und des Bromwassers. Siehe hierüber Gruppenreactionen §. 286. 16. h. Auch auf das schon besprochene Verhalten des Digitalins gegen warme Schwefelsäure ist hier nochmals zurückzukommen (ibid. unter e). (Ueber das Verhalten seiner beiden Stoffe gegen Schwefelsäure etc. sagt N., dass der krystallisirte von Schwefelsäure mit grünlichbrauner Farbe gelöst werde, dass die Lösung ausser Einfluss von Bromdämpfen johannisbeerroth, beim Verdünnen mit Wasser smaragdgrün werde. Der amorphe Stoff löst sich mit röthlicher Farbe, wird durch Brom wieder intensiv gefärbt, nach dem Verdünnen mit Wasser mattgrün.) Uebrigens giebt nach Marmé das Helleborein mit Schwefelsäure und Brom ähnliche Reaction als Digitalin.

Die Schwefelsäure-Bromwasserreaction könnte allenfalls zu Verwechselungen mit Delphinin, ebenso mit Solanin, vielleicht auch mit Brucin, Physostigmin und Veratrin verleiten, doch lässt sich das Digitalin von allen diesen Alkaloiden befriedigend unterscheiden. Die Färbung der Brucinlösung blasst ausserordentlich schnell ab, während die Digitalinlösung sich erst innerhalb einiger Stunden entfärbt (weiterer Unterschied im Verhalten gegen Salpetersäure und Zinnchlorür). Die Färbung der Veratrinlösung ist viel dunkler und beständiger, ausserdem abweichend das Verhalten gegen Schwefelsäure und heisse Salzsäure. Die Solaninreaction tritt erst bei weit grösserem Verbrauch an Bromwasser hervor (ferner Unterscheidung durch Jodwasser). Die Reaction des Delphinins geht weit schneller vorüber, auch ist Delphinin in absolutem Aether leicht löslich. Beim Physostigmin schützt die physiologische Reaction vor Irrthümern.

Die Reaction gegen Phosphorsäure, die wie beim Aconitin eintritt, kann ebenfalls kaum Irrthümer veranlassen, da Aconitin durch Schwefelsäure-Bromwasser nicht gefärbt wird.

§. 402. Sehr wichtig ist es beim Digitalin, die physiologische Reaction anzustellen. Es gelingt bei subcutaner Anwendung kleinster Mengen an Fröschen leicht, die exquisite Verlangsamung der Herzbewegung darzuthun [1]).

---

[1]) Vergl. hierüber u. A. „Процесъ Кути де ла Померэ въ судебно-медицинскомъ отношеніи" E. Целикана und auch Fagge u. Stevensons Mittheilungen Ph. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6. p. 189.

§. 403. Nach einer ähnlichen Methode als der von Homolle für den Nachweis des Digitalins empfohlenen, könnte man, wo eine Vergiftung mit Gratiolin oder Herba Gratiolae vermuthet wird, die Isolirung des Giftes versuchen. Eine Reinigung des isolirten Giftes könnte mit Hülfe von absolutem Aether, der es nicht löst, vorgenommen werden.

Das Gratiolin ist weiss krystallinisch, in kochendem Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt bitter, spaltet sich bei einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker und Gratiolaretin und Gratioletin. Charakteristische Reactionen fehlen.

Anhang II.

Mutterkorn.

§. 404. Wenn auch neuerdings behauptet worden, dass die Wirkungen des Mutterkornes (Secale cornutum) und seiner pharmacentischen Präparate (Tinctura secalis cornuti, Extractum s. c. — Ergotinum —) auf zwei in denselben vorhandene Alkaloide, das Ecgonin und Ergotin, zurückgeführt werden können [1]), so sind doch die über diese mitgetheilten Angaben noch so lückenhaft, dass es vorläufig unmöglich erscheint, die Nachweisung einer Vergiftung auf die Abscheidung dieser Alkaloide zu basiren.

§. 405. Dagegen treffen wir im Mutterkorn einzelne andere Stoffe, die mit grösserer Leichtigkeit aufgefunden werden können, wenigstens dort, wo ersteres für sich oder im Gemenge mit Mehl, im Brod verbacken u. s. w. vorliegt. Die eine dieser Substanzen, derer man sich namentlich früher bediente, um Mutterkorngehalt des Mehles zu ermitteln, ist das Trimethylamin, welches bei Einwirkung von kalter Kalilauge auf Mutterkorn in Freiheit gesetzt wird und an seinem eigenthümlichen Geruch nach Häringslake selbst dort erkannt werden kann, wo ziemlich kleine Mengen von Mutterkorn vorliegen. Der Versuch wurde meistens so eingerichtet, dass man die fragliche trockene Substanz in einem Reagensglase mit Kalilauge von 1,33 sp. Gew. mengte, das mit einem Kork verschlossene Gefäss etwa 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde stehen liess und sich nun davon überzeugte, ob der beschriebene Geruch eingetreten sei.

Abgesehen davon, dass auch andere organische Substanzen in Berührung mit Kalilauge, Trimethylamin liefern, ist hier namentlich zu bedenken, dass die Geruchswahrnehmung allein ein sehr wenig zuverlässiges Hülfsmittel in der Analyse ist und dass, um jene einigermassen sicher beurtheilen zu können, im Mehl mindestens $1^1/_4$ % Mutterkorn vorhanden sein müssen.

§. 406. Bessere Resultate gewährt, wenigstens bei der Untersuchung

[1]) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 4, p. 18. doch auch Jahrg. 6, p. 357.

von Mehl, eine andere Methode, welche auf die Nachweisung eines in schwefelsäurehaltigem Alkohol mit rother Farbe löslichen Bestandtheiles aus dem Mutterkorn begründet ist. Mit Uebergehung der früher benutzten Reactionen auf letzteren Stoff will ich hier namentlich auf diejenige Methode hinweisen, welche Jacoby [1]) zu diesem Zweck empfohlen hat.

Von der zu untersuchenden Mehlsorte werden 10 Gr. zweimal mit 30 Gr. siedendem Weingeist (von 90 % Tr.) ausgezogen und jedesmal der Weingeist durch Leinwand abgepresst. In diesem ist der fragliche Stoff nicht löslich. Die durch Weingeist gereinigte Masse wird in ein Reagensglas gebracht, mit 10 Gr. reinem Weingeist übergossen und nach starkem Schütteln absetzen lassen. Die überstehende Flüssigkeit muss farblos sein. Ist dies nicht der Fall, so muss die Extraction mit Alkohol wiederholt werden; ist die Flüssigkeit farblos, so setzt man zu der Mischung 10—20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), schüttelt tüchtig um und lässt absetzen. Die über dem Ungelösten abgelagerte Flüssigkeit ist, falls reines Mehl genommen war, farblos, höchstens blassgelb. Falls Mutterkorn vorhanden, ist sie, je nachdem mehr oder weniger von demselben beigemengt war, mehr oder minder intensiv roth gefärbt. Durch vergleichende Versuche mit je 10 Gr. verschiedener künstlicher Gemische aus Mehl und Mutterkorn lässt sich ziemlich genau die Menge des beigemengt gewesenen Mutterkornes ermitteln. Noch $^1/_4$ % Mutterkorn lässt sich so im Mehle darthun.

Ob noch aus Brod dieser röthliche Stoff ausgezogen werden kann, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen, ebenso ob er aus dem Magen- oder Darminhalte noch zu isoliren sei. Jedenfalls müsste bei darauf gerichteten Versuchen das Object, nachdem man wo nöthig mit Magnesia die freie Säure neutralisirt hat, zunächst ausgetrocknet, gepulvert und mit Weingeist so lange extrahirt werden, bis dieser ungefärbt bleibt. Im Ganzen wird man wohl kaum in den Fall kommen, Mutterkorn in den Ueberbleibseln einer Leiche aufsuchen zu müssen, da bekanntlich bei einmaliger Anwendung recht beträchtliche Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die Symptome einer chronischen Mutterkornvergiftung aber so leicht erkennbar sind, dass man schon vor dem Tode zu einer Prüfung der Nahrungsmittel des Patienten gedrängt wird.

VI. Säuren.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **407.** Ueber die in vorliegender Gruppe vereinigten Substanzen lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen. Ein Theil von ihnen, die gewöhnlichen Mineralsäuren, z. B. Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure, ferner die Essigsäure, können nur dann als gesundheitsgefährlich bezeichnet werden,

[1]) Изслѣдованія о спорыньѣ о способахъ открытія ея въ мукѣ. Докладъ Е. Пеликана. — Vergl. auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 3. p. 25.

wenn sie in concentrirtester Form vorliegen. Sie wirken dann stark corrodirend. In verdünnten Lösungen werden sie oft selbst in grösserer Menge ertragen und ihre neutralen Salze mit solchen Basen, die nicht an sich schädlich sind, können ebenfalls in nicht geringen Gaben ohne Nachtheil gereicht werden. Nur die sauren Salze wirken durch ihre Acidität mitunter nachtheilig. Ein anderer Theil der hier zu besprechenden Säuren kann in kleineren Dosen selbst als reine Säure, ebenso in Lösungen und in Form der Salze mit unschädlichen Basen in den Körper gebracht werden, ohne dass Vergiftungserscheinungen eintreten (Weinsäure, Citronensäure). Für die Gesundheit werden sie erst dann nachtheilig, wenn grosse Quantitäten der reinen Säure oder einzelner ihrer sauren Salze auf einmal in den Körper gelangen. Diese beiden Klassen von Säuren interessiren uns namentlich auch insofern, als sie häufig mit giftigen Basen vereinigt in das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gelangen und dann ihre Nachweisung neben der der Base, welcher die Vergiftung zugeschrieben werden muss, wichtig werden kann. Von letzterem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich auch die Mekonsäure aufgenommen; die Alkaloide des Opiums finden sich meistens an sie gebunden.

Den bezeichneten Säuren gegenüber lässt sich nun eine andere Gruppe solcher aufstellen, die selbst schon in kleinen Dosen und in starker Verdünnung stark giftig wirken, die auch ihre Wirkung noch dort äussern, wo man sie in Form von löslichen Salzen anwendet. Zu ihnen rechne ich die Oxalsäure, das Cantharidin, die Blausäure. Bei Letzterer wird es nöthig, auch des Cyans selbst und einiger seiner Verbindungen zu gedenken. Wenn ich ferner das Pikrotoxin mit in diese Gruppe stelle, trotzdem ihm kaum saure Eigenschaften zugeschrieben werden können, so kann ich das nur dadurch motiviren, weil es sich hinsichtlich seines chemischen Verhaltens an das Cantharidin anschliesst und manches diesem Geltende auch für das Pikrotoxin gesagt werden kann.

Endlich haben wir uns in dieser Gruppe noch einige Substanzen vorzuführen, die für gewöhnlich gasförmig sind, namentlich von den Respirationswegen aus schädlich wirken, und die uns als unter gewissen Umständen auftretende Beimengungen der atmosphärischen Luft interessiren. Wenn ich hier der Kohlensäure das indifferente Kohlenoxyd anreihe, so kann das ebenfalls nur durch practische Gründe motivirt werden.

§. 408. Wir wollen zunächst auf eine Besprechung der stärkeren Mineralsäuren eingehen. Absichtliche oder zufällige Vergiftungen mit diesen, namentlich mit **Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure** sind um so weniger selten, als alle diese Substanzen, ihrer mannigfachen Anwendung in der Technik halber, dem Publicum leicht zugänglich sind.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure.

§. 409. Fassen wir die Wirkung der drei oben genannten Säuren ins Auge, so müssen wir, wie bei den ätzenden Alkalien, auch hier zugeben,

dass, falls der Verlauf einer Vergiftung mit ihnen überhaupt zur Beobachtung kommt, es in den wenigsten Fällen Schwierigkeit haben wird, die richtige Diagnose zu stellen. Schon die Symptome, die der Einführung des Giftes in den Körper folgen, die heftig ätzende Wirkung auf die getroffenen Schleimhäute, die Entzündungserscheinungen, die dieselbe zur Folge hat, sind so charakteristisch, dass sie wohl kaum missdeutet werden können. Bei Leichen solcher Personen, die vor dem Tode nicht beobachtet werden konnten, werden ebenfalls die Veränderungen in den Schleimhäuten des Mundes, Oesophagus, Magens, (mitunter der Luftwege), kaum einen Zweifel übrig lassen, falls nur überhaupt diese Organe noch nicht zu weit in Fäulniss übergegangen sind. Im letzteren Falle dürfte es allerdings unmöglich sein, die Vergiftung mit Evidenz darzuthun. Im Allgemeinen wird man bei Vergiftung mit ätzenden Mineralsäuren die berührten Schleimhäute blass, mit geronnenen Schleimmassen bedeckt, die darunter gelegenen Stellen mit dunklem geronnenen Blute überfüllt, stellenweise mit Ekchymosen versehen, hie und da selbst wohl brandig oder perforirt finden. Bei Vergiftungen mit Schwefelsäure gesellen sich dann auch wohl noch schwärzliche Flecken an den betroffenen Stellen hinzu, während die Salpetersäure wiederum, wenigstens mitunter, die gelben Färbungen hervorbringt, die wir auch bei Einwirkung dieser Säure auf die Epidermis etc. entstehen sehen.

§. 410. Alle diese drei Säuren werden sehr leicht resorbirt und da bei einer Vergiftung mit ihnen der Tod meist erst nach Verlauf eines oder selbst mehrerer Tage erfolgt, so ist es nicht immer vorauszusagen, ob man im Tractus intestinalis noch so viel der freien Säure chemisch nachweisen kann [1]), dass darauf hin die Vergiftung als constatirt angesehen werden könnte. Diese Säuren diffundiren sehr schnell durch thierische Membran und werden auch im thierischen Körper durch basische Stoffe möglichst schnell und vollständig neutralisirt. Dagegen wird man, falls Harn abgesondert worden, in diesem eine beträchtliche Häufung der betreffenden Säure oder vielmehr ihrer Salze nicht vermissen [2]). Es ist hiebei nur zu beachten, dass sowohl Sulfate als Chloride zu den normalen Harnbestandtheilen gehören und mitunter auch Nitrate sich im Harne, ohne dass an eine Vergiftung gedacht werden kann, finden. Auch durch reichlichere Zufuhr ihrer Salze (Glaubersalz, Bittersalz, salpetersaures Kali und Natron als Arzneimittel) kann die vermehrte Absonderung der betreffenden Säure bedingt sein. Dass auch diejenigen Massen, die der Patient unmittelbar nach der Vergiftung ausgespieen, die blutigen Substanzen, die derselbe nach einiger Zeit erbrechen wird, besondere Beachtung des Chemikers verdienen, liegt auf der Hand.

---

[1]) Vergl. z. B. Otto in Caspar's Vierteljahrschr. II. 2. p. 361; ferner Buchner im Rep. f. Pharm. B. 15. p. 241.

[2]) Ueber den Uebergang der Schwefelsäure in den Harn vergl. die gleichlautende Dissertation von Sick Tübingen 1859. Ueber die Abscheidung der Salpetersäure durch den Harn vergl u. A. Schulze „Die gasvolumetrische Analyse" Rostock 1864. Stiller p. 33.

§. **411.** Es wird bei der Untersuchung dieser Massen, sowie der des Magen- und Darminhaltes zunächst schon die stark saure Reaction auf den rechten Weg leiten. Fehlt sie, und weisen nicht andere Umstände deutlich auf Vergiftung mit Säuren hin, so braucht man die hier zusammengestellten Mineralsäuren nicht weiter zu berücksichtigen. Man wird bei der Untersuchung auf diese Säuren meist auch nur directe Prüfungen zu unternehmen brauchen, die man mit dem Wasserextracte oder ohne Weiteres mit dem abfiltrirten wässrigen Theile des Objectes anstellt, um zu einer vorläufigen Entscheidung zu gelangen. Allerdings muss auch hier schon zugestanden werden, dass der Körper in normalem Zustande alle diese 3 Säuren enthalten kann, aber die grosse Menge der Säure, die man so findet, wird kaum einen Zweifel darüber aufkommen lassen, ob hier das Normale überschritten sei. Jedenfalls bleibt bei solcher Frage immer noch der Recours an quantitative Bestimmungen.

§. **412.** Soll von Anfang an wenigstens der grössere Theil der in Form von Salzen vorhandenen Säure ausgeschlossen werden, so digerirt man die verkleinerten Massen bei etwa 50°—60° C. unter Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass die Flüssigkeit mindestens die Stärke eines 75% Weingeistes hat. Man filtrirt nach einiger Zeit, neutralisirt das Filtrat genau mit reinem Kali und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand könnte dann auf die erwartete Säure geprüft werden. Dieser Weg würde ausser für die Ermittlung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch für die der Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure Empfehlung verdienen. Nur in Betreff der Salpetersäure ist nicht zu vergessen, dass dieselbe schon in ziemlich verdünntem Zustande auf Alkohol oxydirend einwirkt. Es dürfte jedenfalls die Extraction nicht zu lange andauern und, wo Salpetersäure zu erwarten ist, bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen sein.

§. **413.** Die **Schwefelsäure** (Vitriolöl, Acidum sulfuricum) ist dem Publicum besonders als englisches und als nordhäuser Vitriolöl zugänglich. Beide sind, wenn sie rein, farblos, werden aber leicht durch zufällig hineingelangte organische Stoffe braun gefärbt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, beide werden gegen 0° krystallinisch. Das nordhäuser Vitriolöl raucht an der Luft und entlässt bei wenig erhöhter Temperatur Anhydrid, indem reines Hydrat hinterbleibt. Die englische Schwefelsäure, welche das reine Hydrat darstellt, ist geruchlos, sie destillirt bei 326°. Das spec. Gew. der englischen Säure ist gleich 1,8426, doch findet sie sich im Handel auch wohl mit etwas niedrigerem spec. Gew.; nordhäuser Säure hat ein höheres spec. Gew., mitunter bis fast 1,9. Schwefelsäure mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen unter starker Wärmeentwickelung. Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an. Beim Mischen mit Eis wird viel Wärme gebunden.

Mit den Alkalien und dem Ammoniak liefert Schwefelsäure neutrale und saure Salze, die in Wasser löslich sind. Mit dem Kalk, Baryt, Strontian sind vorzugsweise neutrale Salze dargestellt, die in Wasser schwerlöslich sind; auch das Bleisalz, das Silber- und die Quecksilbersalze sind schwerlöslich. Das Quecksilberoxydsalz zersetzt sich mit Wasser leicht zu gelb gefärbtem basischem Sulfat. Ueber die wichtigeren Salze der Schwefelsäure ist bereits die Rede gewesen. (Gehalt der käuflichen Schwefelsäure an Arsen, Blei).

Mit einer Flüssigkeit, in welcher man Schwefelsäure vermuthet, sind folgende Identitätsreactionen anzustellen, die auch für den Fall zu nennen sind, dass man die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze einer der früher genannten Basen constatiren will.

1. Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt geben in der wässrigen Lösung der Säure und ihrer Salze Niederschläge, die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure fast unlöslich sind.

2. Essigsaures Bleioxyd giebt einen in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, der in kochender Salz- und Salpetersäure löslich ist.

3. Schwefelsaure Salze (man kann dazu den Barytniederschlag verwenden) mit etwas Soda und Kohle gemengt, geben nach dem Glühen des Gemenges bei Luftabschluss einen Rückstand, der, auf einer blanken Silbermünze mit Wasser zusammengebracht, einen schwarzen Flecken hervorbringt. Der wässrige Auszug dieses Glüh-Rückstandes wird von Bleizuckerlösung schwarz präcipitirt, von einer Lösung des Nitroprussidnatriums violettblau gefärbt.

§. 414. Will man den Schwefelsäuregehalt des Objectes quantitativ ermitteln, dann empfiehlt es sich, eine gewogene Menge desselben mit Soda zu sättigen, unter Zusatz von so viel reinem Salpeter, als zur Zerstörung der organischen Substanzen voraussichtlich erforderlich sein wird, auszutrocknen, die trockne Masse zu verpuffen. Den Rückstand kocht man mit verdünnter Salpetersäure aus und fällt aus der warmen filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt. Der schwefelsaure Baryt wird nach einigen Stunden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage getrocknet, dann der Niederschlag abgenommen, das Filter für sich eingeäschert, endlich der Niederschlag der Asche zugemischt, mit ihr unter Zusatz von einigen Tropfen starker Salpetersäure (1,5 sp. Gew.) geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht des Niederschlages mit 0,34307 multiplicirt giebt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure. Diese Bestimmung liefert die Summe der freien, wie der bereits neutralisirten und derjenigen Schwefelsäure, die das Object als solches bereits besitzt. Es muss davon die letztere Menge annähernd in Abrechnung gebracht werden.

§. 415. Soll ermittelt werden, wie viel freie Säure noch in einem solchen Objecte ist, so macerirt man einen gewogenen Theil desselben mit destillirtem Wasser oder mit Alkohol, colirt nach einiger Zeit und bestimmt die Acidität mit einer titrirten Natronlauge. Jeder Cubikcentimeter einer Normalnatronlauge, wie man sie gewöhnlich in den Laboratorien vorräthig hat, (mit 40 Gramm Natronhydrat in 1000 CC.) entspricht 0,049 Gr. Schwefelsäurehydrat. Ist der Wasserauszug hell, so kann man als Index Lackmustinctur zu demselben setzen und so lange Natronlauge zufügen, bis die bekannte rothblaue Farbennuance eintritt. Bei gefärbten Flüssigkeiten muss man mittelst Lackmuspapier die geschehene Sättigung ermitteln. — Jedenfalls ist übrigens hierbei nicht zu vergessen, dass so die Summe aller

freien Säuren ermittelt wird, und dass diejenigen freien Säuren, die ein solches Object im normalen Zustande besitzen kann, ebenfalls annäherungsweise in Abzug zu bringen sind.

§. 416. Eine Probe des dargestellten schwefelsauren Baryts kann als Corpus delicti vorgelegt werden.

§. 417. Vergiftung mit **Salpetersäure** (Scheidewasser, Acidum nitricum s. azoticum, Spiritus nitri, Aqua fortis) ist meistens mit grösserer Sicherheit als die mittelst Schwefelsäure ausgeführte nachzuweisen. Die gelbe Färbung, die Salpetersäure den Albuminaten ertheilt, ist so eclatant, dass kaum ein Zweifel übrig bleibt. Dieselbe wird sich namentlich an den Lippen, an den Stellen des Gesichtes, an die zufällig ein Tropfen der Säure (etwa beim Ausspeien oder Husten) gekommen ist, erkennen lassen. An den inneren Körpertheilen, die von dieser Säure betroffen sind, will man bei der Section mitunter die Färbung nur undeutlich gesehen haben. Salpetersäure ist in vielen Gegenständen, die als Object forensisch chemischer Untersuchungen vorkommen (Erbrochenes, Mageninhalt, Wandungen des Oesophagus, Magens und Darmes, Blut, Harn) für gewöhnlich in so geringer Menge vorhanden, dass diese vernachlässigt werden können.

§. 418. Auch um diese Säure weiter zu constatiren, bedient man sich eines wässrigen oder alkoholischen Auszuges aus dem Objecte, den man durch Austrocknen unter Zusatz von Alkali concentrirt (§. 412).

§. 419. Die concentrirte Salpetersäure ist farblos, flüssig, und wird bei 40° krystallinisch. Sie ist ätzend sauer, raucht an der Luft, siedet bei + 86°, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Ihr spec. Gew. ist = 1,54. Die officinelle Säure und das Scheidewasser des Handels entsprechen nicht der concentrirtesten Säure. Erstere hat ein spec. Gew. = 1,2 was 32,5 % reinem Hydrat entspricht, letzteres zeigt ein spec Gew. bis 1,3.

Die meisten Basen verbinden sich mit der Salpetersäure nur zu neutralen oder basischen Salzen, die Mehrzahl der ersteren ist in Wasser leichtlöslich.

Die Reactionen können direct mit dem nach §. 418 (§. 412) dargestellten Rückstande vorgenommen werden.

1. Eine Probe dieses Rückstandes wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit metallischem Kupfer und concentrirter reiner Schwefelsäure (etwa ein der wässrigen Lösung gleiches Volum) versetzt. Salpetersäure muss sich durch die sich entwickelnden, an der Luft roth werdenden Dämpfe (Stickoxyd — Untersalpetersäure) verrathen.

2. Ein anderer Theil des Rückstandes wird in eine geringe Menge reiner Eisenvitriollösung gebracht und diese über concentrirter Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten muss tief braune Färbung eintreten. Doch muss man einen Gegenversuch mit einer Lösung des Rückstandes in reinem Wasser anstellen, ob nicht durch Schwefelsäure allein im Rückstande vorhandene organische Stoffe braun gefärbt werden. Grössere Mengen von Salpetersäure errathen sich übrigens auch hier durch die rothen Dämpfe.

3. Ein dritter Theil des Auszuges wird mit reinem Aetznatron im bedeutenden Ueberschusse versetzt und zur Trockne gebracht (um vorhandene Ammoniaksalze zu zerstören und Stoffe, die mit Natron Ammoniak liefern, unwirksam zu machen. Sind vom letzteren grössere Mengen vorhanden, so muss der Rückstand wieder befeuchtet, dann wieder ausgetrocknet und dies so oft wiederholt werden, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar), der Rückstand wieder in 3—4 Theilen Wasser gelöst, mit platinirtem Zink [1]) oder Aluminiumpulver erwärmt. Salpetersäure muss unter diesen Bedingungen zu Ammoniak umgewandelt werden, das, wo viel vorhanden, schon durch seinen Geruch, durch die Nebel, die ein mit concentrirter Salzsäure benetzter Glasstab erzeugt, durch die alkalische Reaction, die es auf feuchtes rothes Lackmuspapier ausübt, erkannt werden kann und in den kleinsten Mengen durch Hämatoxylinpapier (vergl. §. 232) constatirt wird.

4. Eine Probe kann, wenn sie nicht allzusehr gefärbt ist, zu 2 — 5 Tropfen in eine wässrige Brucinlösung (1 : 1000) gebracht werden, unter die man concentrirte reine Schwefelsäure schichtet (vide §. 15. 1.) An der Berührungszone eintretende rothe Färbung zeigt Salpetersäure an. Sollte die Lösung zu diesem und dem Versuche mit Eisenvitriol zu dunkel gefärbt sein, so kann man sich mitunter dadurch helfen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit nicht zur Trockne, sondern auf ein kleines Volum verdunstet, mit absolutem Alkohol den Salpeter präcipitirt und mit diesem, nachdem er getrocknet worden, den Versuch wiederholt.

5. Dem Brucin ähnlich wirkt eine Lösung von schwefelsaurem Anilin (dargestellt aus 10 Tropfen käuflichen Anilins und 50 CC. verdünnter Schwefelsäure). Man wendet auf 1 Volum der Anilinlösung, in der man einen Theil des Rückstandes gelöst hat, 2 Vol. conc. Schwefelsäure an.

6. Von der fraglichen Substanz kann man endlich noch einen Theil mit concentrirter Schwefelsäure mengen und mit etwas Indigosolution zum Kochen erhitzen. Indigo muss entfärbt werden [2]).

Alle diese Reactionen würden auch eintreten, falls statt der Salpetersäure salpetrige Säure vorhanden wäre. Diese aber bläuet auch den Jodkaliumkleister (§. 15. 1. c), was reine Salpetersäure oder ihre Salze nicht vermögen. Salpetrigsaure Salze geben mit löslichen Silbersalzen salpetrigsaures Silberoxyd, welches in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten aber grösstentheils in weissen Krystallen sich ausscheidet. Salpetersaures Silberoxyd ist bekanntlich auch in der Kälte leichtlöslich.

---

[1]) Zinkpulver mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen einer Platinchloridlösung übergossen, nachdem stürmische Gasentwicklung eingetreten, die Flüssigkeit abgegossen, das Zink behutsam mit destillirtem Wasser abgespült und sogleich feucht in die alkalische Flüssigkeit gebracht.

[2]) Sollte das Object auch nach geschehener Reinigung für die in 2, 4, 5 u. 6 angegebenen Prüfungen zu dunkel sein, so genügen auch die in 1 u. 3 beschriebenen Versuche, bei denen die färbenden Beimengungen nicht schaden.

§. 420. Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann nach dem im §. 419. 3 benutzten Principien ausgeführt werden. Man lässt am besten die durch Eindampfen mit überschüssigem Natron von Ammoniak befreite Substanz, nachdem sie wieder mit Wasser verdünnt und aufs Neue zur Syrupconsistenz verdunstet worden, eine Zeitlang mit Aluminiumpulver kalt im verschlossenen Gefässe stehen, versetzt dann mit Weingeist, destillirt und fängt das Destillat in Salzsäure auf. Letzteres später im Wasserbade unter Zusatz von Platinchlorid zur Trockne verdunstet, liefert Ammoniumplatinchlorid, welches mit Aetheralkohol auf ein tarirtes Filter gespült und ausgewaschen, bei 110° getrocknet und endlich gewogen wird (vergl. §. 232). 100 Theile des Doppelsalzes entsprechen 28,3 Theilen Salpetersäurehydrat.

§. 421. Die in einem Object vorhandene freie Salpetersäure kann wie die Schwefelsäure ermittelt werden. Ein CC der dort empfohlenen Normal-Aetznatronlösung entspricht 0,063 Gramm Salpetersäurehydrat.

§. 422. Hat man aus dem wässrigen Auszuge nach Neutralisation mit Kali und Eindampfen durch absoluten Alkohol Salpeter fällen können, so möge man von diesem eine Probe als Corpus delicti einliefern.

§. 423. Soll man einmal nachweisen, dass ein auf der Haut durch Salpetersäure entstandener Flecken, wirklich von Salpetersäure herstamme, so kann man sich dabei an folgende Punkte halten. Zunächst lässt ein solcher Flecken sich nicht durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzin entfernen. Auch mit Ammoniak oder Kali betupft wird es nicht schwinden, sondern dunkler orange, aber nicht roth wie Flecken von Chrysophansäure etc. werden. Namentlich tritt eine dunkelorange Färbung ein, wenn man mit einem Gemisch von Kalihydrat- und Cyankaliumlösung befeuchtet, und die Stelle bei so hoher Temperatur, als es ertragen werden kann, wiederum trocknen lässt. Eine Verwechslung mit Pikrinsäure und Styphninsäure, die ebenfalls thierische Substanzen intensiv gelb färben, könnte vorkommen. Jodflecken sind dunkler und entfärben sich beim Betupfen mit Kali.

§. 424. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure, Acidum hydrochloratum s. muriaticum, Spiritus salis etc.) könnte auch einmal im Gaszustande in einer Luft vorkommen. In reichlicherer Menge eingeathmet wirkt sie heftig auf die Schleimhäute der Respirationsorgane ein. Sie ist ausgezeichnet durch den weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, den sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber giebt. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak und Cyankaliumlösung, auch in Lösung von unterschwefligsaurem Natron leichtlöslich. Am Lichte färbt er sich bläulich. Da viele organische Stoffe ebenfalls durch Silbersalpeter präcipitirt werden und zu Irrthümern Veranlassung bieten könnten, so ist es wünschenswerth, die Salzsäure vorher von diesen möglichst zu befreien. Man kann dies theilweise dadurch erreichen, dass man das Object der Untersuchung bis zur Trockne destillirt und das Destillat (in dem allenfalls einige flüchtige Säuren — Ameisensäure — störend werden könnten) mit

salpetersaurem Silber prüft. In diesem Falle würde nur noch die vorhandene freie Säure zur Nachweisung gelangen. Bei der Extraction mit Alkohol würde auch ein Theil der Salze in Lösung gehen. Ich würde für den Fall, dass sie benutzt werden sollte, empfehlen, den Auszug unter Zusatz von reinem Salpeter und reinem Aetzkali zu verdunsten, den Rückstand schwach zu glühen und die hier bleibende Masse unter Zusatz von etwas Salpetersäure in kochendem Wasser zu lösen, um dann die Fällung mit Silbersalpeter vorzunehmen. Hier sind die organischen Beimengungen beseitigt. Soll die Salzsäure in Gemeinschaft mit den Chloriden in einem wässrigen Auszuge bestimmt werden, so menge man diesen mit reinem kohlensaurem Natron, verdunste mit chlorfreiem Salpeter, verpuffe, löse den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser und prüfe diese Lösung. Wegen der Gegenwart von Chloriden, die in den gewöhnlichen Untersuchungsobjecten nicht fehlen, muss, um zu sicheren Resultaten zu gelangen, die Menge des Chlorsilbers quantitativ bestimmt werden. Nur wenn ein Object, (Magenwandung, Mageninhalt, Erbrochenes, Harn) verhältnissmässig viel mehr Chlor erkennen lässt, als es im normalen Zustande führt und wenn die übrigen pathologischen Veränderungen nicht fehlen, kann man mit einiger Sicherheit die Vergiftung mit Salzsäure als erwiesen betrachten.

In Luftgemengen kann man die Salzsäure durch ihren charakteristischen Geruch und ihre saure Reaction auf feuchtes Lackmuspapier, ferner durch die Nebel, die ein mit Aetzammoniakflüssigkeit benetzter Glasstab in solchem Luftgemenge hervorruft, erkennen. Wird diese Luft durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so entsteht auch hier der käsige Niederschlag von Chlorsilber.

§. 425. Salzsäure und Chloride bringen auch in den Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und in nicht zu verdünnten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervor, von denen der Bleiniederschlag krystallinisch und in kochender Salzsäure löslich ist, beide aber in Ammoniak unlöslich sind.

Wird ein trockenes Chlorid mit saurem chromsaurem Kali innig gemengt, dann mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so entweichen gelbbraunrothe Dämpfe, welche in Wasser löslich sind und mit Ammoniak gelbe Lösung geben, in der Chromsäure nachgewiesen werden kann.

Chlorwasserstoff ist für gewöhnlich ein farbloses Gas, stechend sauer, von 1,2596 spec. Gew. Bei 0° und 26,2 Atmosph. Druck wird er flüssig. Wasser löst ihn sehr leicht (bei 0° etwa 500 Vol.), auch Alkohol löst leicht. Die Lösung in Alkohol wandelt sich allmählig in Aethylchlorid um. Die wässrigen Lösungen, für gewöhnlich als „Salzsäure" bezeichnet, sind farblos (käufliche Salzsäure durch Eisenchlorid gelblich gefärbt), die concentrirteren Lösungen entlassen beim Stehen an der Luft weisse Nebel. Die offic. Salzsäure, die übrigens nicht der gesättigten Lösung entspricht, hat ein spec. Gew. = 1,12 und 24,5 % wasserfreien Chlorwasserstoff. Rohe Säure enthält bis 34 % (1,15—1,17 spec. Gew.) Beim Zusammenkommen mit den meisten Basen liefert Salzsäure Chloride, die fast durchgängig in Wasser leichtlöslich sind (Ausnahmen die schon erwähnten Salze, das Quecksilberchlorür und die Verbindungen mit Blei und Silber). (Arsengehalt der käuflichen Salzsäure!)

§. **426.** Die quantitative Bestimmung der Salzsäure geschieht so, dass man den Silberniederschlag aus einer bekannten Menge des Objectes (vorher verpufft) auf einem tarirten Filter sammelt, auswäscht, bei 120° trocknet und wägt. 100 Theile desselben entsprechen 25,44 Theilen Salzsäure oder der ihr äquivalenten Menge Chlor.

§. **427.** Für die Ermittelung der noch vorhandenen freien Säure dienen dieselben Gesichtspunkte, wie für die der Schwefelsäure. 1 CC. der Normal-Natronlösung entspricht 0,0365 Gr. Salzsäure.

Phosphorsäure.

§. **428.** Für die concentrirte Phosphorsäure kann im Ganzen manches von dem für Schwefelsäure Gesagten gelten. Sie wirkt fast ebenso stark zerstörend auf die Schleimhäute, wird wie die Schwefelsäure sehr schnell resorbirt und findet sich wie diese an Basen gebunden im Harn wieder. Dabei ist aber auch für sie beachtenswerth, dass sie in verdünntem Zustande unschädlich [1]) und dass sie einen wesentlichen Bestandtheil des thierischen und pflanzlichen Körpers repräsentirt, der kaum irgend einem Theile desselben mangelt. Mag es deshalb möglich sein, dort wo von der zur Vergiftung benutzten Masse ein Theil unbenutzt übrig geblieben ist, wo sofort ein Theil des Giftes ausgespieen oder erbrochen worden, mit einiger Sicherheit dasselbe zu constatiren, so wird man doch kaum zum gewünschten Ziele gelangen, wenn diese Objecte fehlen. Selbst im Harn müsste sich schon die Menge der Phosphorsäure sehr gehäuft haben, bevor man mit Sicherheit behaupten dürfte, dass sie die Vergiftung veranlasst habe.

§. **429.** Die Nachweisung der Phosphorsäure braucht ebenfalls nur versucht zu werden, wenn stark saure Reaction vorhanden ist. Die freie Säure lässt sich durch Digestion mit Wasser oder besser Alkohol dem Objecte entziehen. Ueber Bestimmung der Gesammtmenge der freien und gebundenen Phosphorsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen (u. Thonerde) ist bereits beim Eisen (§. 168 u. 172) und Aluminium (§. 189 u. 194) das Erforderliche mitgetheilt. Man würde das Object durch Verbrennen für sich oder mit Zusatz von Salpeter zerstören, aus dem Rückstande durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure die Phosphate ausziehen. Da in den meisten Fällen Eisen (u. Thonerde) in geringer Menge vorhanden sein werden, so kann man aus dem Auszuge nach Zusatz von Weinsäure, durch Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak sogleich als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia präcipitiren. Wenn dieses Präcipitat zur quantitativen Bestimmung

---

[1]) Vergl. Hünefeld in Horn's Arch. f. med. Erf. 1830 p. 861. — Weigel in Caspar's Wochenschr. 1844 pag. 455. — Wöhler u. Frerichs in Annal. d. Chem. u. Ph. B. 45, pag. 347. — Schuchardt in der Zeitschr. f. rat. Med. B. 7, pag. 235 u. Person in Annal. d'Hygiène 1859 II. Sér. T. 12, pag. 374.

dienen soll, so muss es mit Ammoniakwasser (1 Th. officinelle Ammoniakflüssigkeit auf 3 Theile destillirtes Wasser) ausgewaschen werden, der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. 100 Theile der nach dem Glühen hinterbleibenden phosphorsauren Magnesia entsprechen 63,96 Theilen Phosphorsäure. (Das Waschwasser kann später gemessen und für je 54 CC. 0,001 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia zugezählt werden.) Dass übrigens auch die Arsensäure mit Magnesiamixtur ähnlichen Niederschlag als Phosphorsäure giebt, ist schon früher besprochen worden (§. 45).

§. 430. Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia soll, wenn er aus nicht zu concentrirter Lösung gefallen ist, nach einigen Stunden körnig krystallinisch sein. Er muss sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wieder lösen. Solch eine (verdünnte) Lösung soll

1. mit molybdänsaurem Ammoniak nach einigem Erwärmen auf 40° einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak liefern, der in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist, aber nur dort Werth hat, wo man von der Abwesenheit von Kiesel- und Arsensäure überzeugt ist.

2. Dieselbe salz- oder salpetersaure Lösung mit so viel essigsaurem Natron, dass alle Salz- oder Salpetersäure an Natron gebunden wird, dann mit essigsaurem Uranoxyd und etwas concentrirter Lösung von essigsaurem Natron versetzt, im Wasserbade eine Zeitlang erwärmt, muss einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd geben.

3. Mit wenig Eisenchlorid (so viel, dass nur die zur Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd nöthige Menge vorhanden, darf in der essigsauren Lösung in der Kälte kein Niederschlag erfolgen, beim Kochen aber ein weisses oder gelbliches (nicht braunes) Präcipitat entstehen.

4. In der salpetersauren Lösung darf endlich, wenn man dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erst dann ein gelber Niederschlag eintreten, wenn man mit Ammoniak genau neutralisirt hat. Dieser Niederschlag ist sowohl in überschüssigem Ammoniak, als in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Phosphorsäureanhydrid bildet eine feuerbeständige, schneeartige, in Wasser leichtlösliche, hygroskopische Masse, welche sich mit Wasser sogleich hydratisirt und deren Hydrat durch Erhitzen nicht wieder anhydrisch wird. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure besitzt die Consistenz eines dicklichen Syrups, es mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, seine Lösungen reagiren stark sauer. Durch stärkeres Eindampfen der wässrigen Lösungen gewinnt man das sogenannte „Acidum phosphoricum glaciale", eine glasige Masse, die ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure wechselnde Verhältnisse) darstellt.

§. 431. Auf die anderen Modificationen der Phosphorsäure (Pyro- und Metaphosphorsäure) brauchen wir hier nicht weiter einzugehen, da sie bei längerer Digestion mit wässrigen Flüssigkeiten beide in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt werden. In Bezug auf die Metaphosphorsäure will ich nur bemerken, dass sie in ihrer Wirkung auf Albuminate, welche letztere sie coagulirt, von den beiden anderen Modificationen abweicht und dass sie, wenn sie wirklich in den Darmtractus gelangt, wahrscheinlich energischer giftig wirkt, als diese.

Essigsäure.

§. **432.** Essigsäure (Acidum aceticum, Acetum glaciale etc.) ist durch den charakteristischen Geruch, den sie im freien Zustande besitzt, leicht zu erkennen.

Im Thierkörper wird die Essigsäure ziemlich schnell zersetzt, ein Uebergang in den Harn findet nicht statt. Dagegen kann im Thierkörper Essigsäure vorübergehend als Zersetzungsproduct auftreten. Es erschweren diese Umstände den chemischen Nachweis dieser Säure so bedeutend und es ist von pathologischen Veränderungen, die sie veranlasst, so wenig für sie speciell Charakteristisches bekannt (bei Anwendung sehr concentrirter Säure könnte allenfalls die gallertartige Erweichung der Wandungen des Magens und Oesophagus Beachtung finden), dass man vorläufig nur dann mit Sicherheit über ihre Gegenwart aussagen kann, wenn man sie im Ausgespieenen etc., oder in Ueberbleibseln der genommenen Speisen etc. in grosser Menge und in ziemlich concentrirtem Zustand darthun kann.

§. **433.** Durch Destillation kann sie aus solchen Objecten, in denen sie frei vorhanden ist, leicht abgeschieden werden. Erfolgt dieselbe unter Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure, so würde auch die bereits durch Basen neutralisirte Säure frei werden. Die Untersuchung auf Essigsäure kann mit der auf Alkohol, Aether, Nitrobenzin etc. vereinigt werden. Will man Destillation vermeiden, so ist ebenfalls die Extraction mit Alkohol zu empfehlen. Uebrigens kann man anfangs durch Digestion mit Alkohol die freie Säure, nebst einigen in Alkohol löslichen Salzen der Essigsäure (Kalisalz etc.) ausziehen und den Rückstand des neutralisirten und dann verdunsteten alkoholischen Auszuges, später der Destillation mit Phosphorsäure unterwerfen. Man würde dann die Säure reiner gewinnen.

§. **434.** Die stärkste Essigsäure (Acid. acet. glaciale) ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos, flüssig und erstarrt zwischen 0° und + 4° zu krystallinischen Massen, welche erst bei + 17° schmelzen. Sie siedet bei 120° und hat ein spec. Gewicht von 1,0531 (bei 17°). Mit Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Beim Verdünnen mit Wasser steigt das spec. Gew bis 1,0728 (80 % Hydrat) und fällt auf Zusatz von mehr Wasser allmählig wieder. Essigsäure hat den bekannten charakteristischen Geruch und Geschmack, ihre Lösungen reagiren sauer. Ihre Salze sind meistens in Wasser löslich, das Kalisalz auch in Alkohol sehr leicht löslich. Das Kalk-, Baryt-, Bleisalz geben, trocken destillirt, Aceton.

Reactionen:

1. Wird ein Theil des nach §. 433 erhaltenen Destillates mit etwas Eisenchlorid versetzt, so muss eine blutrothe Färbung in der Flüssigkeit eintreten, die auf Zusatz von einigen Tropfen Aetzammoniak (nur so viel, dass gerade das Chlor des Eisenchlorides dadurch gesättigt werden kann, aber freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt) noch intensiver wird. Beim Kochen letzterer Flüssigkeit, in der nur freie Essigsäure, aber keine freie Mineralsäure mehr vorhanden sein darf, scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Wird die kalte rothbraune Lösung des essigsauren Eisenoxydes mit Salpetersäure versetzt, so wird sie hellgelb.

2. Ein Theil des Destillates kann mit Natron genau gesättigt werden, dann getrocknet. Das so entstehende essigsaure Natron muss bei trockenem Erhitzen mit arseniger Säure Geruch nach Kakodyl liefern.

3. Ein anderer Theil des essigsauren Natrons, mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, wird den charakteristischen Geruch des Essigäthers zeigen.

4. Das essigsäurehaltige Destillat darf mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, oder doch nur in sehr concentrirter Lösung perlmutterglänzende Krystalle geben. Beim Erhitzen mit dem Reagens darf keine Reduction zu Silber erfolgen (Unterschied von Ameisensäure).

5. Concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul muss glimmerartig krystallinischen Niederschlag liefern, der beim Erwärmen von abgeschiedenem Quecksilber grau wird.

§. **435.** Die im Destillate vorhandene, oder durch Alkohol ausgezogene freie Essigsäure kann durch Titriren mit Natronlauge festgestellt werden. Jeder CC. der Normal-Natronlösung (§. 415) entspricht 0,06 Gr. Essigsäurehydrat.

Weinsäure und Citronensäure.

§. **436.** Weinsäure (Weinsteinsäure, Acidum tartaricum, Sal essentiale tartari) wird ebenfalls grösstentheils im Thierkörper zersetzt; nur sehr geringe Mengen derselben hat man als weinsaures Salz im Harne wiedergefunden. Auch sie dürfte, wie früher gesagt, nur in sehr grossen Gaben tödliche Wirkungen haben, was in noch höherem Masse von ihren sauren Salzen, namentlich dem sauren weinsauren Kali (Tartarus depuratus, Cremor tartari) gesagt werden kann. Es müsste auch bereits die Gegenwart sehr grosser Mengen der Säure, oder ihrer Salze, in einem Objecte dargethan werden, bevor man auf geschehene Vergiftung schliessen könnte. Kleine Mengen dieser in den meisten Pflanzensäften vorkommenden Säure oder ihrer Salze gelangen fast täglich in unsern Körper.

Auch für diese Säure gilt hinsichtlich der Chancen, die der Chemiker für ihre Nachweisung besitzt, das bei der Essigsäure Gesagte. Dieselbe braucht ebenfalls nur aufgesucht zu werden, wenn schon anderweitige Anzeichen für einen Verbrauch grösserer Dosen vorliegen.

§. **437.** Die Abscheidung der Weinsäure ist insofern erschwert, als diese Säure zu den sogenannten nicht flüchtigen gehört. Will man sie aufsuchen, so muss das Object fast ausgetrocknet und dann mit starkem Weingeist (90 % Tr.) ausgekocht werden. Der alkoholische Auszug wird durch Verdunstung auf $^1/_6$ Vol. gebracht, der Rückstand in 2 Theile getheilt, ein Theil mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, der zweite späterhin zugesetzt und die Flüssigkeit, nachdem ihr aufs Neue etwas absoluter Alkohol zugesetzt worden, mehrere Stunden an einen kalten Ort gestellt. Das saure Kalisalz der Weinsäure muss sich nach Verlauf dieser Zeit, da es in alkoholischen Flüssigkeiten sehr schwer löslich ist, als krystallinischer

Niederschlag abgesetzt haben. Letzterer wird auf dem Filtrum gesammelt, mit Weingeist (von etwa 60 %) ausgewaschen.

§. **438.** Er kann theilweise als Corpus delicti aufbewahrt, theilweise zu folgenden Identitätsreactionen benutzt werden:

1. Ein Theil des sauren Kalisalzes erhitzt, liefert den Geruch des verbrannten Zuckers (Caramel). Es hinterbleibt ein Rückstand von kohlensaurem Kali.

2. Ein anderer Theil durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali (Ueberschuss zu vermeiden) in das leichtlösliche neutrale Kalisalz umgewandelt, muss Kalkwasser schon in der Kälte präcipitiren, ebenso in den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervorbringen. Der Niederschlag in Kalkwasser ist in Chlorammoniumsolution löslich, auch Essigsäure und verdünnte Alkalien lösen ihn; Gypslösung fällt aus Lösungen neutraler weinsaurer Salze nur allmählig.

3. Die nach 2. dargestellte Lösung des neutralen Kalisalzes wird auf Zusatz von Alkohol nicht getrübt. Giebt man aber Essigsäure hinzu, so entsteht bald ein krystallinischer Niederschlag von saurem Tartrat.

4. Saures chromsaures Kali wird durch Weinsäure schon in der Kälte allmählig zu grünem Chromoxydsalz reducirt. Salpetersaures Silberoxyd giebt weissen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Goldchlorid wird in der Wärme reducirt.

Will man einen Theil der Weinsäure als solchen gewinnen, so zerlegt man das Kalksalz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 Wasser), wobei aber Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist. Man fügt Alkohol zu, filtrirt den entstandenen Gyps ab und verdunstet das Filtrat zur Trockne (vergl. auch §. 443).

Weinsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen, ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser leicht löslich (½ Gewichtstheil kaltem, in kochendem noch leichter). Ihre wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Auch in Alkohol ist Weinsäure löslich, in Aether sehr schwer löslich. Dass sie aus saurer, nicht aus alkalischer wässriger Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann, ist bereits bei den Alkaloiden erwähnt worden (§. 285). Bei 170°—180° schmilzt sie, giebt Wasser ab, welches aber später wieder aufgenommen wird, und wird zu Metaweinsäure. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie eine Anzahl anderer Säuren und auch das sog. unlösliche Weinsäureanhydrid.

Mit den meisten Basen giebt Weinsäure neutrale und saure Salze. Wichtig ist das saure Kalisalz, seiner Schwerlöslichkeit halber.

§. **439.** Die oben beschriebene Abscheidungsmethode ist nur brauchbar, um die freie Säure aufzusuchen. Bei Vergiftungen mit Weinstein wäre zu versuchen, einen Theil des Salzes durch Abschlemmen zu gewinnen; will man es dem Objecte vollständig entziehen, so wird es am besten sein, mit Wasser unter Zusatz von Alkali zu extrahiren und aus dem etwas eingeengten Auszuge des neutralen Tartrates später durch Essigsäure wieder saures Kalisalz zu fällen.

Das saure Kalisalz krystallisirt in farblosen, harten, 2- und 2gliedr. Krystallen. Es ist in 240 Theilen kaltem und 15 Theilen kochendem Wasser löslich.

Das neutrale Kalisalz (Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus) wird in farblosem Krystallprismen gewonnen, die etwas hygroskopisch und im gleichen Gewichte kalten Wassers löslich sind. Seine Lösung schmeckt schwach salzig und reagirt neutral. Beim Glühen hinterlässt dieses und das vorige Salz kohlensaures Kali.

Weinsaures Natron-Kali (Seignettesalz, Tartarus natronatus, Natro-kali tartaricum) krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Krystallen mit 4 At. Krystallwasser, die erst bei höherer Temperatur verwittern, bei 38° im Krystallwasser schmelzen. Beim Glühen hinterlässt es ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali. Es ist in 2 Theilen kaltem, in ½ Theil warmem Wasser löslich. Die Lösung schmeckt salzig und reagirt neutral.

Boraxweinstein (Tartarus boraxatus, Kali tartaricum boraxatum, Cremor tartari solubilis) ist farblos, amorph, hygroskopisch (der französische nicht), in Wasser leicht, in Weingeist nur theilweise löslich. Die wässrige Lösung schmeckt säuerlich und röthet Lackmus. Seine mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Fluorkalium versetzt, giebt einen Niederschlag von Weinstein, während sich in der überstehenden Flüssigkeit Borfluorkalium befindet.

Weinsaures Ammoniak-Kali (Tartarus ammoniatus) ist leicht löslich, wird beim Erwärmen leicht zersetzt, indem Ammoniak abdunstet und allmählig nur das saure Kalisalz hinterbleibt.

Von einigen anderen weinsauren Salzen ist schon früher gesprochen worden.

Die Traubensäure, ebenfalls in manchen sauren Pflanzensäften vorhanden, gleicht in den meisten Reactionen der Weinsäure, doch ist ihr Kalkwasserniederschlag in Chlorammoniumsolution unlöslich.

§. 440. Citronensäure (Acidum citricum) ist nach innerlichem Gebrauch noch nicht im Harn aufgefunden worden; im Uebrigen gilt für sie das von Weinsäure Gesagte. Auch sie ist in vielen sauren Pflanzensäften vorhanden.

§. 441. Ebenso ist auch sie eine der sogenannten nicht flüchtigen organischen Säuren. Ihre Abscheidung kann ebenfalls durch Extraction mit Weingeist erfolgen, doch kann man die weitere Reinigung nicht mit Hülfe des Kalisalzes bewerkstelligen. Es wird zur Anstellung der Reactionen, wenn wirklich eine Vergiftung mit dieser Säure vorliegt, bei der sie immerhin in recht grossen Dosen angewendet sein muss, genügen, den alkoholischen Auszug zur Trockne zu bringen und die Citronensäure aus dem Rückstande durch Wasser auszuziehen.

§. 442. Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen, die wahrscheinlich nur Decrepitationswasser enthalten. Sie löst sich in gleichen Gewichtstheilen kaltem und in ½ Gewichtstheil warmem Wasser. In Alkohol ist sie schwerer, in Aether leicht löslich. Ihr Verhalten gegen Amylalkohol gleicht dem der Weinsäure. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Citronensäure schmilzt schon unter 100°; bei 175° geht sie in Aconitsäure über und diese bei höherer Temperatur in Citracon- und Itaconsäure.

Von den Salzen der Citronensäure sind die wichtigsten schon genannt.

Reactionen:

1. Ein Theil des filtrirten wässrigen Auszuges (§. 441) darf, mit soviel Kalkwasser versetzt, dass alkalische Reaction eintritt, in der Kälte nicht

präcipitirt werden, wohl aber muss beim Kochen der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag entstehen. Letzterer ist in verdünnter Kalilauge löslich.

2. Chlorcalcium fällt nur in sehr concentrirten (vorher durch eine Base neutralisirten, aber nicht übersättigten) Lösungen. Der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.

3. Ein anderer Theil wird aus mässig concentrirter Lösung durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt. Silbersalpeter bewirkt einen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag.

4. Schwefelsaures Kali bringt nicht, wie es in den Lösungen der freien Weinsäure geschieht, einen Niederschlag hervor.

§. **443**. Um freie Citronensäure, die man als Corpus delicti benutzen kann, zu erlangen, fälle man den ersten Auszug durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kalk, filtrire den citronensauren Kalk warm ab, zersetze ihn mit Schwefelsäure und verfahre im Uebrigen wie bei der Weinsäure. Oder man fälle mit essigsaurem Bleioxyd, suspendire den genügend ausgewaschenen und noch feuchten Niederschlag in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, bis alles Blei in Schwefelblei umgewandelt, filtrire dieses ab und verdunste das Filtrat. (Auch Weinsäure kann so isolirt werden.)

Oxalsäure.

§. **444**. Vergiftungen mit dieser Säure kommen schon häufiger vor, als solche mit den letztbesprochenen organischen Säuren. Es wirkt eben nicht nur die Säure selbst giftig, sondern auch ihre Salze theilen die schädlichen Eigenschaften derselben. Als eine Verbindung der Oxalsäure (Acidum oxalicum, Sauerkleesäure), die ihrer technischen Verwerthung halber einmal zu Vergiftungen Anlass geben konnte, ist hier das saure (und übersaure) Kalisalz zu nennen (Kali bioxalicum oder tetraoxalicum, beide auch als Sauerkleesalz, Sal acetosellae benutzt). (Blaue Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure; Gehalt der sogenannten Alizarintinte an Oxalsäure.) Vergiftungen mit Oxalsäure selbst sind auch beim Menschen beobachtet worden, namentlich da die Säure wegen ihres Aussehens häufiger mit Bittersalz verwechselt und statt seiner als Medicament genommen worden.

§. **445**. Der Uebergang sowohl der Säure, als ihrer löslichen Salze ins Blut erfolgt sehr schnell. Eine theilweise Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn ist nachgewiesen [1]). Der Tod erfolgt durch Herzlähmung [2]). Bei Anwendung der Säure selbst tritt häufiger noch Gastroenteritis hinzu, die aber, da der Tod schnell erfolgt, selten zu bedeutender Höhe gesteigert ist. Auch Oxalsäure ist übrigens einer derjenigen Körper, die im thierischen

---

[1]) Vergl. Buchheim: „Ueber den Uebergang einiger org. Säuren in den Harn." Arch. f. phys. Heilk. 1857. p. 127.

[2]) Wenn Onsum die Wirkung auf die Entstehung unlöslichen oxalsauren Kalkes im Blute und Verstopfung der feinen Lungencapillaren zurückführen will (Virchow's Archiv, B. 28, p. 233), so wird dem von Cyon (Archiv für Anatomie und Physiologie, Jahrg. 1866, p. 196) widersprochen.

Körper entstehen können (oxalsaurer Kalk im Harne, Maulbeersteine) und die wir mit der Nahrung (Sauerampfer etc.) in uns aufnehmen.

§. 446. Zur Nachweisung der Oxalsäure extrahirt man ebenfalls einen Theil des Objectes (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt, Harn, allenfalls Blut und blutreiche Organe), nachdem es im Wasserbade ausgetrocknet worden [1]), mit kochendem Alkohol, dem man aber etwas Salzsäure zusetzt. Die Extraction kann 1 — 2 mal mit neuen Mengen Alkohol wiederholt werden. (Der unlösliche Rückstand wird, um auch noch vorhandenes saures oxalsaures Kali, welches in Alkohol unlöslich ist, zu gewinnen, später mit Wasser ausgekocht.) Die filtrirten Alkoholauszüge werden durch Destillation im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand in Wasser aufgenommen.

§. 447. Die filtrirte wässrige Lösung dient zu folgenden Reactionen:

1. Mit Ammoniak genau neutralisirt, giebt sie auf Zusatz von Chlorcalcium einen weissen, pulverförmigen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag, der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak wieder gefällt wird. Dieser Niederschlag abfiltrirt und bei Luftabschluss schwach geglüht, muss, ohne sich zu schwärzen, in kohlensauren Kalk verwandelt werden. Kalkwasser (Unterschied von Citronensäure) und Gypswasser (Unterschied von Weinsäure) werden durch freie Oxalsäure gefällt. Diese Niederschläge, sowie der durch Chlorcalcium entstandene, sind in Chlorammonium unlöslich.

2. Salpetersaures Silberoxyd fällt weissen Niederschlag, in Salpetersäure leicht löslich. Derselbe bräunt oder schwärzt sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit nicht, wohl aber explodirt er, wenn er im trockenen Zustande erhitzt wird.

3. Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure beim Kochen metallisches Gold in gelbrothen Flittern.

4. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird bei Gegenwart von etwas reiner verdünnter Schwefelsäure durch Kochen mit Oxalsäure entfärbt.

5. In einer Lösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd bringt Oxalsäure weisse Niederschläge ihres Bleisalzes hervor. Dieselben können zur Reindarstellung der Oxalsäure dienen. Man suspendirt sie, nachdem sie völlig ausgewaschen worden, in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Nach einigem Stehen in verschlossenem Gefässe wird das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, die wässrige Lösung der Oxalsäure im Wasserbade verdunstet. So dargestellt muss die Oxalsäure als farblose oder schwach gefärbte Krystallmasse des monoklinoëdrischen Systems zurückbleiben, die in Wasser und in Alkohol löslich ist und deren Lösungen Lackmus stark röthen. Werden die lufttrocknen Krystalle für

[1]) Man kann die Untersuchung mit dem Destillationsrückstande vornehmen, der früher zur Prüfung auf Alkohol, ätherische Oele etc. gedient hat.

sich erwärmt, so zerfallen sie theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, theilweise verflüchtigen sie sich unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfallen sie geradeaus in die obengenannten Zersetzungsproducte. Oxalsäure kann durch Aether und Amylalkohol aus ihren (sauren) wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden.

§. **448.** Als Corpus delicti reicht man bei einer Vergiftung mit Oxalsäure einen Theil des Kalkniederschlages ein, oder falls die Reinigung der Säuren selbst gelungen sein sollte, einen Theil dieser.

§. **449.** Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure geschieht dadurch, dass man den aus einer gewogenen Menge, wie oben gezeigt, dargestellten oxalsauren Kalk abfiltrirt, trocknet, und nachdem das Filter für sich verbrannt worden, mit der Filterasche gelinde glüht. Aus der erhaltenen Menge von kohlensaurem Kalk berechnet man die Quantität der Oxalsäure. 100 Theile desselben entsprechen 90 Theilen wasserfreien Oxalsäurehydrates, oder 126 krystallisirter Oxalsäure. Da bei etwas zu starkem Glühen leicht ein Theil der Kohlensäure entweicht, so thut man besser, nach starkem Glühen auf dem Gebläse als Aetzkalk zu wägen. 100 Theile desselben entsprechen 160,7 Theilen Oxalsäurehydrates, oder 225 Theilen krystallisirter Säure.

Mekonsäure.

§. **450.** Ueber die Wirkungen der Mekonsäure sind noch keine Erfahrungen gesammelt; Vergiftungen mit Mekonsäure sind nicht beobachtet. Was ihre Aufnahme hier veranlasst, ist das Vorkommen der Säure im Opium und der Umstand, dass uns dort, wo Opiumalkaloide nachgewiesen worden, die geschehene Nachweisung der Mekonsäure gestattet, mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Vergiftung mit Opium oder einem pharmaceutischen Präparate aus demselben (Extractum, Acetum, Tinctura Opii etc.) zu schliessen.

§. **451.** Auch bei der Untersuchung auf diese Säure ist es zweckmässig, zunächst mit salzsäurehaltigem Alkohol das Object zu extrahiren, so wie dies bei der Oxalsäure besprochen worden. Die alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade destillirt, bis etwa $^1/_6$ der Flüssigkeitsmenge zurückgeblieben, abgekühlt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade vollständig zur Trockne verdunstet (um alle flüchtigen Säuren, die etwa noch vorhanden sein könnten, namentlich Essigsäure und Ameisensäure, fortzuschaffen). Der trockne Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat kann durch Schütteln mit Benzin von manchen färbenden Stoffen befreit werden (Mekonsäure geht nicht in letztere Flüssigkeit über). Die wässrige Flüssigkeit wird später zum Sieden erhitzt und mit Magnesia neutralisirt, die kochend-heiss filtrirte Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein kleines Volum verdunstet.

§. **452.** Nach dem Erkalten muss diese Lösung der mekonsauren Magnesia durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt werden.

Die Färbung darf weder auf Zusatz von Salzsäure, noch beim Erhitzen schwinden (Unterschied von Essigsäure). Auch beim Zusatz von Goldchlorid darf sie nicht aufgehoben werden (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Dagegen lässt Zinnchlorür, weil es das Eisenoxyd in Oxydul reducirt, die Färbung schwinden, die auf Zusatz von salpetriger Säure sogleich wieder hervortritt. Durch Bleizucker wird die Mekonsäure weiss gefällt, durch salpetersaures Silberoxyd weiss, letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen gelb. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxyd gelblich. Falls beim Verdunsten des Salzsäure-Auszuges die Mekonsäure zu Comensäure verwandelt sein sollte, so hindert diese den Eintritt der wichtigsten Reaction mit Eisenoxydsalzen nicht. Wollte man versuchen, einen Theil der Mekonsäure unzersetzt zu gewinnen, etwa um dieselbe als Corpus delicti zu benutzen, so kann man das Object mit Wasser unter Zusatz von nicht mehr Salzsäure, als gerade zu saurer Reaction der Flüssigkeit hinreicht, kalt ausziehen. Aus dem sauren wässrigen Auszuge kann ein Theil der Mekonsäure durch Ausschütteln mit Amylalkohol gewonnen werden. Der Amylalkoholauszug muss mit reinem Wasser gewaschen, dann verdunstet werden. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgezogen, welches Mekonsäure löst, der filtrirte Auszug wieder im Wasserbade verdunstet. Der so gewonnene Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Mekonsäure krystallisirt in farblosen Krystallschuppen mit 3 Atomen Krystallwasser, die sie bei 100° abgiebt; bei 150° schmilzt sie. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Alkohol löst leicht, Aether schwer.

Trinitrophenylsäure.

§. **453.** Diese (auch unter dem Namen der Trinitrocarbolsäure, Pikrinsalpetersäure, Pikrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, des Welter'schen oder Indigo-Bitters) namentlich in der Färberei benutzte Substanz ist hie und da zum Färben von Confituren [1]), ihres bitteren Geschmacks halber aber auch als Zusatz zum Biere verwendet worden [2]). Zu medicinischen Zwecken ist namentlich das Kalisalz (Kali pikronitricum) versucht worden.

Die Pikrinsäure verbreitet sich, innerlich angewendet, sehr bald durch den Körper, was aus der intensiv gelben, scheinbar icterischen Färbung, welche sich auf der Körperoberfläche zeigt, und einer gleichen Färbung, welche man am Muskelfleisch beobachtet, hervorgeht. Dass es sich hier in der That um Ablagerung von Pikrinsäure und nicht um Vorhandensein

---

[1]) Eine Warnung der preussischen Regierung vor solcher Benutzung der Säure siehe „Berliner klinische Wochenschrift" 1865, Nr. 37, p. 378.

[2]) Ueber Vergiftungsversuche mit dieser Substanz an Thieren siehe Rapp u. Föhr: Dissert. de effectibus ven. mat. amar. Weltheri — Tübingen 1827. — Ueber medicinische Anwendung vergl. Erb: „Die Pikrinsäure", Würzburg, Stahel, 1864. Ferner Rulle: „Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel." Dissert. Dorpat 1867.

von Gallensäuren handelt, lässt sich chemisch darthun. Auch der Darmtructus zeigt überall, wohin das Gift gelangte, die gelbe Färbung. Nur wo diese Färbung vorhanden, hat man Veranlassung, auf Pikrinsäure zu untersuchen. Es gelingt sowohl aus dem Magen, als aus dem oberen Theile des Darmes, aus der Leber und dem Blute (Lunge, Herz) das Gift wieder zu gewinnen. Auch im Harn, der vor dem Tode entleert war und oft sehr dunkel gefärbt erscheint, lässt es sich darthun. Ueberhaupt hat Erb nachgewiesen, dass bei Anwendung nicht tödtlicher Dosen der grössere Theil des Giftes wieder durch den Harn aus dem Körper fortgeschafft werde. Bei Anwendung tödtlicher Dosen findet eine Zerstörung der rothen Blutkörperchen statt.

§. 454. Um Pikrinsäure in Körpertheilen aufzusuchen, verfahre ich so, dass ich das Object, wenn nöthig zerkleinert, mit salzsäurehaltigem Weingeist auskoche. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, filtrirt. In diese Lösung gelegte weisse Wolle nimmt nach kurzer Zeit eine schöne gelbe Farbe an, die durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Auch wo man Bier auf eine Vergiftung mit Pikrinsäure untersuchen will, empfiehlt sich der eben bezeichnete Weg. Man thut hier am besten, das Bier zuerst zu dicker Syrupsconsistenz zu verdunsten und den Rückstand in 4—5 Vol. starkem Alkohol (90 % — 94 %) zu giessen, welchen man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie etwa 24 Stunden einer niedrigen Temperatur ausgesetzt worden, filtrirt, vom Filtrate der Alkohol abgedunstet, im Uebrigen aber, wie oben gesagt, verfahren.

Beim Schütteln einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung der Pikrinsäure mit Aether, Petroleumäther, Benzin, Chloroform, wird ein Theil der Säure an letztere Flüssigkeiten abgegeben, doch will es nicht gelingen, so das ganze Quantum der Säure fortzunehmen. Am leichtesten gelingt es mit Amylalkohol, die Pikrinsäure auszuschütteln. Man hat demnach bei der Untersuchung auf Alkaloide Grund, auf Gegenwart von Pikrinsäure Rücksicht zu nehmen. Es ist dabei zu beachten, dass Lösungen dieser Säure in Petroleumäther, Benzin und Chloroform fast farblos sind, und dass erst nach dem Verdunsten der Rückstand derselben die gelbe Farbe der Pikrinsäure deutlich zeigt. Die Lösungen in Amylalkohol und Aether sind gelb gefärbt. Wollte man durch Ausschütteln mit Amylalkohol die Pikrinsäure einer Flüssigkeit entziehen (auch das geschieht am besten in einer mit Alkohol behandelt gewesenen Portion), so muss man die wässrige Lösung vorher mit Schwefelsäure stark ansäuern, da nur dann vollständiger Uebergang in Amylalkohol erfolgt. Auch darf man den gewonnenen Amylalkoholauszug nicht mit reinem Wasser waschen, da dieses die Pikrinsäure wiederum dem Amylalkohol entzieht. Will man auswaschen, so darf das nur mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschehen. Oder man dürfte doch nur kurze Zeit mit reinem Wasser in Berührung lassen, was dann geschehen muss, wenn man das nach dem Verdunsten des Amylalkohols

bleibende Residuum als Corpus delicti benutzen will. Hat man nicht mit reinem Wasser gewaschen, so bleibt im Amylalkohol Schwefelsäure gelöst, die beim Verdunsten concentrirter wird und nachtheilig wirken kann. Aus ammoniakalischer oder freies Kali haltender wässriger Lösung entzieht Amylalkohol kleine Mengen des betreffenden Salzes.

§. 455. Gelingt es, durch mehrmaliges Umkrystallisiren abwechselnd aus Alkohol und Wasser die Säure zu reinigen, so ist für sie die gelbe Farbe, die krystallinische Structur (2 und 2gliedr.), die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether beachtenswerth. Diese Lösungen (namentlich die wässrigen) zeigen die gelbe Farbe intensiver als die krystallisirte Säure, sie schmecken sehr bitter. Auch in Schwefelsäure löst sich die Säure beim Erwärmen und fällt beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder aus dieser Lösung. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt Pikrinsäure anfangs, verdunstet dann mit gelbem, höchst bitterem Rauch und condensirt sich an den kälteren Theilen der Röhre wiederum theilweise krystallinisch. Bei zu schnellem Erhitzen verpufft sie. Das Kalisalz ist in Wasser schwer löslich, gelb krystallinisch.

Reactionen:

1. Eine wässrige Lösung der Pikrinsäure, mit Cyankalium und Kali (oder Ammon) versetzt und schwach erwärmt, wird intensiv blutroth. Statt des Cyankaliums kann auch Schwefelkalium benutzt werden. Die Empfindlichkeit reicht bis zu $^1/_{4000}$ Verdünnung [1]). Traubenzucker mit verdünnter Kali- oder Natronlauge erwärmt und dann mit Pikrinsäure versetzt, liefert ebenfalls sofort tief blutrothe Färbung [2]).

2. Ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol wird durch Pikrinsäure grün gefällt (noch bei $^1/_{5000}$ Verdünnung).

§. 456. Von der Chrysophansäure unterscheidet sich die Pikrinsäure durch ihre leichtere Löslichkeit im Wasser, durch bedeutend grössere Bitterkeit und durch die schön purpurrothe Farbe, welche erstere bei Behandlung mit Ammoniak, Alkalihydraten oder kohlensauren Salzen der Alkalien annimmt.

§. 457. Die Oxypikrinsäure oder Styphninsäure wird der mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung noch leichter als Pikrinsäure durch Amylalkohol entzogen, ebenso geht sie aus solcher in Chloroform, Benzin und (schwieriger) in Petroleumäther über. Während die Lösung in Amylalkohol, wie die wässrige, gelb ist, sind diejenigen in Chloroform, Benzin und Petroleumäther farblos. Styphninsäure krystallisirt in 6seitigen Säulen. Sie verpufft noch leichter beim Erhitzen als die Pikrinsäure. Durch Cyankalium wird sie in kalihaltiger Lösung nicht gebräunt, durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt.

---

[1]) Vergl. Carey Lea im Sillim. Am. Jour. (II.) 32. No. 95. pag. 180, auch in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. B. I. p. 485.

[2]) Vergl. Braun in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4. p. 185.

§. **458.** Chrysamminsäure, die in ihrem Aeussern ebenfalls Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure zeigt, ist in kochendem Wasser mit rother Farbe löslich. Die Färbung bleibt auf Zusatz von Kalilauge, geht aber auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in Gelb über. Der angesäuerten wässrigen Lösung wird Chrysamminsäure durch Amylalkohol, Chloroform, Benzin entzogen, nicht durch Petroleumäther. Die so gewonnenen Lösungen in Amylalkohol, Chloroform, Benzin sind gelb. Diese Färbung verwandelt sich beim Schütteln der Amylalkohollösung mit reinem Wasser in Roth. Um den Lösungen in Chloroform und Benzin die rothe Farbe zu geben, muss man mit sehr verdünnter Kalilauge schütteln. Dieselben geben beim Schütteln mit solcher Kalilösung die Säure an diese ab. In kochender verdünnter Schwefelsäure löst sich die Chrysamminsäure mit brauner Farbe. Wasser fällt aus der erkalteten Flüssigkeit ein grünes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst, indem eine partielle Zersetzung stattfindet, bei der ein violettes Pulver abgeschieden wird. Kochen der Säure mit mässig concentrirter Kalilauge giebt schwarzbraune Lösung. Durch Schwefelammonium wird die Chrysamminsäure violett gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen in Indigblau übergeht. Zinnchlorür färbt nach einiger Zeit ebenfalls violett, beim Erhitzen auch indigblau. In den Lösungen ihrer Salze bringt Chlorbaryum zinnoberrothen, Chlorcalcium dunkelrothen, Zinkvitriol dunkelpurpurrothen, salpetersaures Silberoxyd dunkelvioletten Niederschlag hervor. Mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, wird die (verdünnte) Lösung der Chrysamminsäure braun.

Phenylsäure (Phenyloxydhydrat).

§. **459.** Diese Substanz hat in den letzten Jahren als Desinfectionsmittel Anwendung gefunden (Phenylalkohol, Carbolsäure). Sie bildet den Hauptbestandtheil des aus Steinkohlentheer bereiteten Kreosots[1]) und des schweren Steinkohlentheeröles. Dass einmal durch Versehen eine Vergiftung mit dieser Substanz vorkommen könnte, ist kaum anzunehmen, da der starke Geruch und Geschmack von einem unvorsichtigen Gebrauch abschreckt. Eine absichtliche Vergiftung bei einem Kinde wurde in Würzburg beobachtet (Scheerer). Durch Versuche bei Thieren hat man sich von den ziemlich heftigen Wirkungen, die das Phenyloxydhydrat bei innerlicher Anwendung äussert, überzeugen können. Dieselben beruhen theilweise auf der Fähigkeit des fraglichen Stoffes, wenigstens in concentrirter Form, Albuminate zu coaguliren. Nach solchen Versuchen an Thieren zu urtheilen, würde bei einer Vergiftung mit Phenyloxydhydrat auf die

---

[1]) Das in den letzten Jahren durch den Handel zu erlangende Kreosot ist eben nur unreine Phenylsäure. Ein Kreosot aus Buchenholz, wie es Buchner zuerst und dann Reichenbach entdeckte, und wie es Gorup-Besanez und Hlasiwetz näher untersucht haben, ist in den letzten Jahren im Handel nicht vorhanden gewesen.

weisse Farbe zu achten sein, die die thierischen Häute annehmen, nachdem sie mit demselben in Berührung gewesen, auch auf die Ekchymosen und Entzündungen, welche in Folge jener Action auf die Schleimhäute des Darmtractus eintreten. Dieselben werden nur dann ausbleiben, wenn der Genuss grosser Mengen sehr schnell den Tod herbeigeführt hatte, oder wenn das Mittel in verdünnter Lösung gereicht worden. In letzterem Falle tritt häufig Icterus ein und der Harn zeigt dann Gehalt an Gallensäuren. Im Magen und Darm wird man nach geschehener Vergiftung den Geruch des Giftes wahrnehmen, auch das Blut und die blutreichen Organe werden beim Erwärmen mit etwas Säure denselben zeigen. In den Harn geht, wie Einige behaupten, ein Theil des Giftes unverändert über. Der Geruch muss dann auch hier beim Erwärmen mit Säuren hervortreten. Es ist indessen auf diese Erscheinung nur dann Gewicht zu legen, wenn jener Geruch sehr stark ist, da kleine Mengen von Phenyloxydhydrat auch im normalen Harne vorkommen können [1]). Auch das Auftreten kleiner Mengen Phenyloxydhydrat im Mageninhalte, Speiseresten etc. kann an sich nicht eine stattgehabte Vergiftung verbürgen, da solche kleinen Mengen mitunter als Medicament angewendet werden, oder zufällig mit anderen Substanzen (Castoreum — geräuchertem Fleisch etc.) in den Körper gelangt sein können.

§. **460.** Die Abscheidung würde durch eine Destillation der zur Untersuchung vorliegenden Substanz unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu bewerkstelligen sein. Da das Phenyloxydhydrat schwerer flüchtig als Wasser ist, so muss man dieselben Cautelen, wie bei Aufsuchung der ätherischen Oele, befolgen. Wir können auch die Untersuchung auf Phenylsäure mit derjenigen auf Alkohol, ätherische Oele, Essigsäure vereinigen.

In Destillate wird sich das Phenyloxydhydrat schon durch seinen charaktristischen kreosotartigen Geruch bemerkbar machen. Da es in Wasser schwer löslich ist, so müsste, falls grössere Mengen vorhanden wären, ein Theil sich ungelöst im Destillate befinden. Durch Schütteln mit Aether kann man es sammeln und durch Verdunsten solcher Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in concentrirter Form gewinnen.

§. **461.** Phenyloxydhydrat soll farblos oder gelblich gefärbt sein, in Aether und Alkohol löslich. Die Lösungen reagiren neutral. Sein spec. Gew. ist = 1,068 (bei 20°), es sinkt also in Wasser unter. Mit mässig concentrirter Salpetersäure soll es in Pikinsalpetersäure übergehen.

Ein Fichtenspan, der in wässriger Lösung des Phenyloxydhydrates gewesen, soll beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure blau werden,

---

[1]) Vergl. Stäeler „Annal. d. Ch. u. Ph." B. 67, p. 360 u. B. 77, p. 17. — Uebrigens bestreite W. Hoffmann — „Beitr. z. Kenntniss der phys. Wirk. der Carbolsäure und des Kmphers". Dorpat 1866 — dass bei Hunden und Katzen nach Gaben, die den Tod in 24—60 Stunden herbeiführen können, Carbolsäure sich im Harne auffinden lass.

doch können hier Irrthümer unterlaufen, da manches Fichtenholz ohne Weiteres mit Salzsäure blau oder grün wird. Auf der Haut erzeugt concentrirtes Phenyloxydhydrat weisse Flecken; Albumin und Leimlösungen fällt es. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd wird es lila. Von den eben beschriebenen Reactionen würden, falls einmal wirkliches Buchentheer-Kreosot zur Vergiftung benutzt wäre, nur die Reaction auf die Haut, auf Eiweiss- und Leimlösung eintreten, ebenso wenn einmal ein käufliches Präparat, wie das auch wohl vorkommt, der Hauptmasse nach aus Kresylalkohol bestände. Doch würde letzterer auch mit Salpetersäure eine der Pikrinsäure ähnliche Substanz liefern.

Cantharidin.

§. **462.** Der hauptsächlichste Bestandtheil der spanischen Fliegen [1]) (Lytta vesicatoria Fabr. und Lytta Pallasii Br.) und der aus diesen bereiteten pharmaceutischen Präparate (Tinctura, Unguentum, Oleum infusum, Emplastrum Cantharidum), auf den namentlich die blasenziehende Wirkung dieser zurückgeführt werden muss. Auch in einigen anderen Lyttaarten und in verwandten Insecten aus der Gattung Mylabris, Meloe etc. findet sich derselbe Bestandtheil.

Mit den spanischen Fliegen ist und wird noch jetzt nicht selten Missbrauch getrieben und dieselben bilden daher verhältnissmässig oft den Gegenstand forensichemischer Untersuchungen. Namentlich sind es das Pulver und die Tinctur dieser Substanz, welche häufig ihrer vermeintlich erotischen und abortiven Wirkungen halber in verbrecherischer Absicht angewendet worden. Ob eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgange, die durch reines Cantharidin veranlasst worden, bereits einmal beim Menschen zur Beobachtung gekommen, kann ich nicht entscheiden [2]). Cantharidin wirkt sowohl im freien Zustande, als wo es an Basen gebunden vorkommt, sehr giftig. Die wässrige Lösung seines Kali-, Natron-, Magnesiasalzes etc. zeigt namentlich auch gleiche blasenziehende Wirkung als Cantharidin selbst.

§. **463.** Unter den Erscheinungen [3]), die gewöhnlich bei einer Vergiftung durch innerlichen Gebrauch von Cantharidin oder Canthariden beobachtet werden, sind folgende hervorzuheben. Das heftige Erbrechen, das meist bald nach der Intoxication erfolgt und welches den Chemiker auffordert, den erbrochenen Massen eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden; die Entzündungserscheinungen, die in der Mundhöhle, im Oesophagus, Magen und Darm, soweit das Gift vorgedrungen, selten fehlen; die

---

[1]) Die käuflichen Canthariden enthalten zwischen 0,28 — 0,5% Cantharidin.

[2]) Ueber einen pharmaceutischen Versuch an einem Menschen, der allerdings ziemlich ernsthafte Resultate herbeiführte, berichtet Schroff (Zeitschr. d. Ges. der Aerzte in Wien. Jahrg. 11, p. 490.).

[3]) Ausführlicher habe ich über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitschrift f. Russland Jahrg. 6, p. 1, berichtet.

Entzündungen in der Niere, in der Harnröhre, falls nach der Intoxikation noch Harn gelassen worden und von denen die erstere sich schon durch grosse Mengen von Faserstoffgerinnsel, Eiweissgehalt und alkalische Reaction im Harn anzeigt. Dass selbst bei unmässig ausgedehnter äusserlicher Anwendung von Cantharidin (Spanischfliegenpflaster, namentlich Cantharidensalbe) tödtliche Vergiftungen möglich sind, ist mir sehr wahrscheinlich. Bei subcutaner Application kleiner Mengen des Giftes, auch bei directer Injection ins Blut, sieht man bei Katzen und Hunden schnell den Tod eintreten. Wenn bei der letztbezeichneten Anwendung allerdings meistens die Entzündung im Tractus intestinalis weniger ausgesprochen ist, so wird sie doch selten ganz vermisst, auch lässt sich insofern eine Wirkung auf denselben nachweisen, als dem Tode meist Erbrechen und starke Durchfälle, namentlich aber eine ganz exquisite Absonderung von Schleim in den Tractus vorauf gehen. Die Nieren- und Harnröhren-Entzündung bleibt auch bei subcutaner Anwendung oder Injection ins Blut nicht aus, falls es überhaupt zur Harnabsonderung kommt.

§. **464.** Ueber die chemische Natur des Cantharidins waren bisher irrige Ansichten verbreitet. Anfangs für ein Alkaloid angesprochen, wurde es, nachdem das Fehlen des Stickstoffs in ihm nachgewiesen worden, den sogenannten indifferenten Giften zugezählt. Seine grosse Schwerlöslichkeit in Wasser machte es nothwendig, für die Art, wie es im Körper resorbirt werde, ziemlich künstliche Hypothesen aufzustellen. Durch Versuche, die ich selbst angestellt, oder durch meine Schüler ausführen liess [1]), ist es bewiesen, dass das Cantharidin eine gute organische Säure ist, die von Kali-, Natron- und Ammoniaksolution ziemlich leicht gelöst und die in geringer Menge auch von Schwefel-, Phosphor- und Milchsäure aufgenommen wird. Die so entstehenden Verbindungen diffundiren sehr schnell durch thierische Häute. Selbst die Salze mit Kalk, Magnesia und Thonerde und den schweren Metallen sind meistens, wenn auch schwer löslich, so doch nicht ganz unlöslich. Auch Kochsalzlösung allein, mit Cantharidin auf eine Dialysatorfläche von thierischer Blase gebracht, vermittelt innerhalb 24 Stunden den Durchgang von soviel Cantharidin, dass man damit beträchtliche Blasen ziehen kann. Die Symptome, welche wir bei einer Vergiftung mit Cantharidin beobachten, machen einen schnellen Uebergang in das Blut wahrscheinlich. Zur Vermittlung der Resorption scheinen sowohl die sauren wie alkalischen Verdauungssäfte sehr geeignet zu sein.

Dass aber ein solcher Uebergang von unverändertem Cantharidin ins Blut wirklich stattfindet, dass dieses Gift sogar theilweise durch den Harn wieder entleert wird und dass sich durch das Vorhandensein des Canthari-

---

[1]) Vergl. Архивъ судебн. мед. и обществ. гиг. T. 1. — Pharm. Zeitschrift für Russl B. 3. p. 165 und 6. p. 1 und 143. — Blum: „Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins." Magist. Dissertation. Dorpat 1865. — Radecki: „Die Cantharidinvergiftung." Doctordissert. Dorpat 1866. — Masing: „Die Salze des Cantharidins mit unorg. Basis." Magist. Dissert. Dorpat 1866.

dins im Harn die Entzündungen in Niere, Blase und Harnröhre erklären, dafür sind die nöthigen Beweise bereits geliefert worden [1]).

Wie aus dem Blute und Harne, so haben wir auch aus Leber, Nieren Herz, Hirn, Muskelfleisch; namentlich aber aus dem Inhalte des Magens und Darmes und aus den Fäces damit vergifteter Thiere das Gift wieder abgeschieden. In den erstgenannten Organen fand sich das Gift auch nach subcutaner Application. Da bei Cantharidinvergiftungen, so oft sie untersucht worden, stets auch die Fäces und der Inhalt der untersten Theile des Darmes noch Cantharidin enthielten, sobald die Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken den Beweis lieferten, dass die gifthaltige Substanz bis dorthin vorgedrungen, da also vom Tractus intestinalis aus keine vollständige Aufnahme in die Saftcirculation geschieht, so würden auch diese Objecte bei der chemischen Untersuchung berücksichtigt werden müssen. Im Harn liess sich bei Vergiftung mit Cantharidin fast stets dann von dem Gifte nachweisen, wenn dasselbe alkalisch reagirte und Albumin enthielt. Cantharidingehalt habe ich in dem Inhalte einer durch Spanischfliegenpflaster gezogenen Hautblase trotz häufigem Suchen niemals darthun, dagegen das Vorhandensein vom Cantharidin im Harn nach äusserlichem Gebrauch von Spanischfliegenpflaster oder Unguentum cantharidum unzweideutig feststellen können. Auch Pettenkofer hat schon früher einmal in dem Blute eines Knaben, dem kurz vor dem Tode ein Emplastrum Cantharidum auf das Rückgrat gelegt war, eine blasenziehende Substanz constatirt.

Ein anderer Punkt, den man früher irrthümlich beurtheilte, ist der Grad seiner Beständigkeit gegen zersetzende Einflüsse. Wenn man das Cantharidin für sehr unbeständig gehalten, so kann ich dem die Behauptung entgegenstellen, dass gerade im Gegentheile kaum eine organische Säure existirt, die sich grösserer Beständigkeit zu erfreuen hätte. Man hat früher bei Vergiftungen mit Cantharidin kaum gewagt, auf dasselbe zu suchen, weil man erwartete, dass es schon zersetzt sein werde. Wir haben aus einer Katzenleiche, die nach der Vergiftung mit Cantharidin 84 Tage in einem geheizten Raume aufbewahrt war, noch Cantharidin wiedergewinnen können und ich zweifle nicht daran, dass es aus einer exhumirten menschlichen Leiche noch nach 6 Monaten wieder isolirt werden könnte.

§. **465.** Das Cantharidin bietet ein interessantes Beispiel einer Substanz dar, die für einzelne Thiere (Kaninchen, Hunde, Katzen, Enten) ein starkes Gift, für andere, trotzdem es bei ihnen resorbirt und später secernirt wird, ganz ohne Wirkung zu sein scheint (Igel, Hühner, Truthühner, Frösche). Im Muskelfleische von Hühnern, die mit spanischen Fliegen gefüttert waren, lässt sich Cantharidin deutlich nachweisen. Eine mit solchem Fleische gefütterte Katze haben wir unter allen Symptomen einer Cantharidinvergiftung sterben sehen.

---

[1]) Vergl. Radecki a. a. O. und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6, p. 1.

§. 466. Wenn man früher hie und da den Versuch, Cantharidin bei einer Vergiftung darzuthun, anstellte, so ging man dabei von der Ansicht aus, dass das Cantharidin, als indifferenter Körper frei und in Aether (Chloroform) löslich, im Untersuchungsobjecte vorliegen müsse. Man begnügte sich deshalb damit, das Object auszutrocknen und den gepulverten Rückstand desselben mit Aether [1]) zu erschöpfen, oder man schüttelte, wenn der Gegenstand der Untersuchung flüssig war, wohl geradeswegs mit Aether oder Chloroform [2]). Diese Behandlungsweise liefert nicht einmal das in den spanischen Fliegen vorhandene Cantharidin vollständig.

Th. und A. Husemann haben in ihrem Handbuche der Toxicologie eine Methode angegeben, durch welche das Cantharidin abgeschieden werden soll. Sie lassen das Object austrocknen und ziehen den zerriebenen Auszug mit Aether-Alkohol aus. Der so gewonnene Auszug wird auf ein kleines Volum verdunstet, mit Magnesia zur Trockne gebracht und der hier bleibende Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten der Aetherlösung soll das Cantharidin hinterbleiben.

Abgesehen davon, dass manche Salze des Cantharidins in Aether-Alkohol unlöslich sind, habe ich an dieser Methode auszusetzen, dass Cantharidin, mit Magnesia zur Trockne gebracht, wenn nicht immer vollständig, so doch theilweise in ein Magnesia-Salz umgewandelt wird, welches in Aether fast unlöslich ist.

Bevor ich auf Besprechung der zur Abscheidung des Cantharidins brauchbaren Methoden eingehe, muss ich auf einige Eigenthümlichkeiten desselben aufmerksam machen, die als Grundlage derselben anzusehen sind. Cantharidin ist allerdings in Wasser sehr schwer löslich, aber nicht unlöslich, es scheint namentlich im Momente, wo es aus einer seiner salzartigen Verbindungen durch stärkere Säuren abgeschieden wird, leichter gelöst zu werden. In warmem Wasser, in Salzlösungen (Kochsalz), in verdünnten Säuren ist es leichter löslich, als in kaltem destillirtem Wasser. Aus sauren wässrigen Lösungen lässt es sich durch Benzin, Aether, Chloroform, Amylalkohol ausschütteln, ebenso wo freies Cantharidin in einer wässrigen Flüssigkeit suspendirt ist. Es können zur Untersuchung auf Cantharidin demnach die betreffenden Proben von der Untersuchung auf Alkaloide verwendet werden. Doch ist man nicht immer sicher, dass durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure alles Cantharidin dem Objecte entzogen wird. In Wasser lösliche Basen, auch Magnesia- und Zinkoxyd, verbinden sich mit dem Cantharidin zu Salzen, die in Wasser leichter löslich sind, als das freie Cantharidin. Aus der Lösung dieser Salze lässt sich Cantharidin durch Aether, Chloroform etc. nicht ausschütteln. Ich habe bisher nur ein Salz (mit Chromoxyd) kennen gelernt, welches in Chloroform löslich ist. Aus den Salzen mit Kali, Natron etc. wird Cantharidin durch stärkere Säuren wieder

[1]) Vergl. z. B. Barruel in den Annal. d'. Hyg. publ. T. 13 (1835), p. 455, der es so in Chocolade und in einem alkoholischen Getränke aufsuchte.

[2]) Tichborne cfr. Wittsteins Vierteljahrsschr. B. 13 (1864), p. 429.

abgeschieden. Nur bei Einwirkung von Ammoniak scheint, nach Masing mitunter das entstandene Salz in eine amidische Verbindung umgewandelt zu werden, die mit Säuren keinen Niederschlag von Cantharidin liefert. Durch Eindampfen mit überschüssigem Kali würde diese letzt bezeichnete Verbindung, welche mitunter bei Eintritt der Fäulniss in Körpertheilen entstehen könnte, wieder zersetzt. Wenn in einer Kalilösung von Cantharidin zugleich Fettsäuren vorhanden sind, so bleibt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure das Cantharidin in der wässrigen Flüssigkeit. Ein Alkoholauszug aus Canthariden, mit schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt, scheidet das gelöst gewesene Fett ab, welches unter diesen Umständen ebenfalls kein oder wenig Cantharidin enthält.

Cantharidin ist zwar an sich wenig flüchtig, in beträchtlicherer Menge sublimirt es erst bei etwa 180 °. Dagegen wird es in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen etc. schon bei weit niederer Temperatur verflüchtigt. Hierüber sind weitere Mittheilungen von Rennard abzuwarten.

Zur Abscheidung des Cantharidins kann man folgendermaassen verfahren:

Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn sie nicht schon ein homogenes Gemenge darstellen sollten, mit Hülfe einer Porcellanpistille gleichmässig verkleinert, mit gebrannter Magnesia und, wenn nöthig, mit Wasser zum gleichmässigen Brei angerieben und dieser im Wasserbade ausgetrocknet. Der hier bleibende Rückstand kann mit Aether von den in diesen löslichen Stoffen, ebenso durch Chloroform, Benzin von denjenigen Gemengtheilen befreit werden, die in ihnen löslich sind. Sowohl die ätherische, wie die Chloroform- und Benzinlösung kann vorläufig aufbewahrt werden, um später gemeinschaftlich verdunstet und noch weiter auf blasenziehende Eigenschaften untersucht zu werden. Der unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8—10) übersättigt, mit derselben etwa 3 Minuten lang gekocht, dann colirt. Der flüssige Antheil wird nun, wenn viele Fette in demselben vorhanden sind, bei Seite gestellt, die auf demselben sich sammelnde Fettschicht abgehoben, die wässrige Flüssigkeit andauernd mit ($^1/_4$ — $^1/_3$ Vol.) Chloroform geschüttelt. Das sich absetzende Chloroform wird getrennt, das Ausschütteln mit einer neuen Portion dieser Flüssigkeit wiederholt und die gemengten Chloroformlösungen, nachdem sie zur Entfernung der gelösten Schwefelsäure 1—2mal mit destillirtem Wasser geschüttelt worden, bei möglichst niederer Temperatur der Destillation unterworfen Auch den festen Antheil der mit Schwefelsäure gekochten Masse, welcher auf dem Colatorium zurückbleibt, kann man, nachdem er im Wasserbade ausgetrocknet und dann gepulvert worden, mit Chloroform ausziehen. Sowohl dieser Auszug, wie der oben erwähnte, wird nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels einen mehr oder minder fetthaltigen Rückstand geben, welcher bei mikroskopischer Beobachtung, falls auch überhaupt Cantharidin in ihm enthalten sein sollte, doch nur dann krystallinische Partikelchen zeigen dürfte, wenn grössere Mengen des Giftes zu erwarten sind. Dagegen wird, selbst wenn nur 0,00014 Gramm

Cantharidin in ihm vorhanden sind, dieses Quantum hinreichen, auf der Oberhaut des menschlichen Körpers Blasen hervorzurufen. Sollten keine Fette im gewonnenen Rückstande vorhanden sein, so kann man, bevor man ihn auf seine blasenziehende Eigenschaft prüft, einige Tropfen Mandelöl zumengen.

Die Methode kann, falls es bei Untersuchung der genannten Stoffe nicht darauf ankommt, alles vorhandene Cantharidin wiederzugewinnen, so gekürzt werden, dass man die zu untersuchende Substanz [1]) direct mit Alkohol auskocht, den man mit Schwefelsäure stark sauer macht. Man kann sich zum Auskochen einer grossen Kochflasche bedienen, die man durch einen Kork verschliesst, in den ein mehrere Fuss langes Glasrohr befestigt worden. Der Alkohol wird nach mehrstündigem Sieden kochend heiss von der unlöslichen Masse abcolirt, der grössere Theil desselben vom Auszuge abdestillirt, nachdem etwa $^1/_5$ Vol. Wasser zugesetzt worden. Den Rückstand der Destillation lässt man erkalten und schüttelt dann anhaltend mit Chloroform. Die Extraction mit Chloroform kann mehrmals wiederholt werden; die gemischten Chloroformauszüge müssen schliesslich mit reinem destillirten Wasser 1 — 2 mal gewaschen, und nachdem das Wasser völlig abgetrennt worden, verdunstet werden.

Bei Untersuchung von Harn kann man noch einfacher so verfahren, dass man denselben auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ seines ursprünglichen Volums verdunstet, mit Schwefelsäure stark sauer macht und direct mit Chloroform behandelt. Nur wenn grosse Mengen Eiweiss oder viel kohlensaures Ammoniak vorhanden wären, kann ich nicht zur Benutzung dieser Methode rathen.

Die eben beschriebenen Methoden sind nicht brauchbar, wenn das Cantharidin im Blute, Hirn, in der Lunge, Leber und verwandten Organen, endlich im Muskelfleische nachgewiesen werden soll. Die Ursache liegt in der grossen Neigung einzelner Proteinstoffe, das Cantharidin so fest zu halten, dass es erst dann an Lösungsmittel abgegeben wird, wenn jene ersteren zerstört worden. Es hat namentlich grosse Mühe gemacht, Cantharidin im Blute nachzuweisen, was umsomehr auffallen musste, als einer Mittheilung Buhl's [2]) zufolge, es Pettenkofer gelungen war, im Herzblute eines jungen Menschen, der mehrere Tage, nachdem man ihm ein Vesicator auf das Rückgrat gelegt hatte, verstorben war, Cantharidin dadurch nachzuweisen, dass er das Blut ohne Weiteres mit Aether behandelte. Der Rückstand nach Verdunsten des Aetherauszuges hat auf der Conjunctiva eines Kaninchens Blasen gezogen [3]).

---

[1]) Falls dieselbe viel Wasser enthalten sollte, nachdem letzteres grösstentheils verdunstet und der Rückstand verkleinert worden.

[2]) Zeitschr. f. rat. Med. von Henle u. Pfeufer. B. 8 (1856), p. 32.

[3]) Radecki hat mehrmals cantharidinhaltige Verdampfungsrückstände, die auf der Haut unseres Körpers oder an den Lippen junger Katzen deutlich Blasen zogen, auf die Conjunctiva eines Kaninchens gebracht. Es entstand dadurch wohl

Die Methode, durch die wir immer glücklichen Erfolg bei Untersuchung von Blut und den oben genannten Körpertheilen auf Cantharidin erzielen konnten, ist folgende: Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn nöthig, fein zerschnitten, mit Kalilauge (1 Theil Kalihydrat auf 12—15 Th. Wasser [1]) in einer Porcellanschale so lange gekocht, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie etwas erkaltet, wenn nöthig, mit soviel Wasser verdünnt, dass sie nicht allzu dickflüssig ist, dann mit Schwefelsäure soweit übersättigt, dass sie stark sauer reagirt und sogleich mit etwa dem 4fachen Volum Alkohol von 90—95 % Tr. gemischt. Das Gemisch wird eine Zeitlang im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, das Filtrat möglichst stark erkaltet und noch einmal filtrirt, dann durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird nun mit Chloroform in der oben beschriebenen Weise behandelt, nachdem zuerst die an den Wandungen der Retorte haftenden Substanzen, soweit sie in Chloroform löslich sind, durch dasselbe aufgenommen worden. Alle Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, dann verdunstet, der Rückstand mit etwas heissem Mandelöl aufgenommen und auf seine blasenziehende Kraft untersucht.

Die nach obiger Methode durch Erhitzen mit Kali erhaltene Masse kann man auch der Dialyse unterwerfen, dann das Diffusat mit Schwefelsäure übersättigen und sogleich mit Chloroform ausschütteln.

Der Versuch, aus dem Rückstand der obengenannten Körpertheile krystallinisches Cantharidin zu gewinnen, wird meistens erfolglos bleiben; das wichtigste Erkennungsmittel ist in der blasenziehenden Eigenschaft zu suchen. Von dieser überzeugt man sich am besten, indem man das noch warme, in Oel aufgenommene Residuum in ein Stück sogenannter englischer Charpie einziehen lässt und dies mit Heftpflaster auf die Brust [2]) befestigt. Vergleichende Versuche haben bewiesen, dass, wenn ein Rückstand noch im Stande ist, auf der Conjunctiva eines Kaninchens oder Kätzchens Entzündung hervorzurufen (Blasen entstehen auch bei Katzen nicht), er auch sicher noch geeignet ist, auf der Brust eine Blase oder doch eine starke Hautröthung zu veranlassen. Wenn wir auch zugeben, dass kleinste Mengen von Cantharidin durch die Blasen erkannt werden mögen, welche ein solcher Rückstand auf die innere Lippenfläche von jungen Hunden oder Katzen zieht (Bretonneau), so haben wir doch meistens diesen Ver-

---

eine Entzündung der Binde- und Hornhaut; Blasen auf der Conjunctiva hat er niemals entstehen sehen. Seine Erfahrungen stimmen mit denen Pacznicwsky's (De veninis praesertim Cantharidino etc. post intoxicationes in sanguine reperiendis. — Diss. inaug. — Dorpat, 1858, p. 16.) In Bezug auf die Angabe des Letzteren, dass häufig ohne nachweisbare äussere Veranlassung Bläschen auf der Conjunctiva der Kaninchen entstehen, haben wir keine eigenen Erfahrungen gesammelt.

[1]) Blut bedarf etwa das Doppelte an Kalilauge.

[2]) Es ist besser, auf die Brust zu legen, als auf den Oberarm, weil es an ersterer Stelle weit ruhiger und fester liegt.

such nicht angestellt, weil bei den nicht unbedeutenden Schmerzen, bei dem fortwährenden Lecken, Abstreifen der betroffenen Stelle mit den Pfoten etc., wir oft kaum entscheiden konnten, was Folge einer Application von Cantharidin oder anderer ätzender Substanz, und was den vom Thiere selbst vorgenommenen Angriffen zugeschrieben werden müsse.

Selbstverständlich muss man, wie ich das schon oben angedeutet habe, dafür Sorge tragen, dass nicht die Chloroformlösung, die man verdunsten will, durch anhängende Schwefelsäure verunreinigt sei. Man kann, wenn man die Säure nicht sehr sorgfältig durch Schütteln mit Wasser entfernt, sehr grosse Fehler machen.

Sollte man erwarten dürfen, dass etwas grössere Mengen (etwa $^1/_{10}$—$^1/_{30}$ Gramm) gefunden werden, so behandle man den Rückstand nach dem Verdunsten des Chloroforms mit 10 CC. 90procentigen Alkohols. Derselbe würde neben vielen fremden, färbenden Stoffen soviel Cantharidin lösen, dass mit dem Verdunstungsrückstand der Lösung Blasen hervorgebracht werden können. Der grössere Theil des Cantharidins aber würde ungelöst zurückbleiben und an seiner krystallischen Beschaffenheit, seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, seiner Löslichkeit in Chloroform und in verdünnter warmer Kali- und Natronlauge erkannt werden.

§. 467. Die Krystallform des Cantharidins ist zweigliedrig. Es kommen rechtwinklig vierseitige Säulen mit vierflächiger, auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung, häufig auch tafelförmige Krystalle vor. Schon vorhin ist auf die grosse Beständigkeit des Cantharidins und auf sein Verhalten in der Wärme hingewiesen. 100 Theile Alkohol (92 % Tr.) lösen bei 18° C. 0,03 Theile; ebensoviel Schwefelkohlenstoff 0,06 Theile; Aether 0,11 Theile; Chloroform 1,20 Theile; Benzin 0,20 Theile Cantharidin. Chromsaures Kali mit Schwefelsäure gemengt, zersetzt das Cantharidin, indem das Erstere zu grünem Chromoxyd reducirt wird, dagegen sind übermangansaures Kali, in alkalischer Lösung angewendet, ferner Jodwasserstoffsäure und Natriumamalgam, auf alkoholische Lösung einwirkend, ohne Einfluss.

Um das Cantharidin weiter zu constatiren, kann es in möglichst wenig Kali- oder Natronlauge gelöst werden. Die Lösung muss beim Verdunsten im Wasserbade Krystalle eines Salzes liefern, die in Alkohol schwerlöslich sind, deren nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse, mit Kupfervitriol und schwefelsaurem Nickeloxydul grüne, mit schwefelsaurem Kobaltoxydul rothe, mit Bleizucker, Quecksilberchlorid und Silbersalpeter weisse krystallinische Niederschläge liefert, deren Formen, mit Ausnahme des klinorhombischen Bleisalzes dem rhombischen Systeme angehören. Mit Palladiumchlorür entsteht sofort ein gelber, haarförmig krystallinischer Niederschlag, dem später noch Krystalle, die mit dem Nickel- und Kupfersalze isomorph sind, folgen. (Vergl. Masing a. a. O.)

§. 468. Als Corpus delicti reiche man eine Probe des Cantharidins oder seiner ebengenannten Metallniederschläge ein. Gelingt es nicht, das Gift rein zu isoliren, so muss man sich darauf beschränken, eine Probe des blasenziehenden Rückstandes, der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt, vorzulegen.

§. **469**. Hat man Cantharidin in Substanz abgeschieden, so kann man die aus einer bekannten Menge des Objectes gewonnene Masse mit Alkohol abwaschen, auf einem tarirten Filter sammeln und wägen. Dem Gewicht der Masse muss die im Alkohol gelöste Quantität zugezählt werden und zwar für je 10 CC. Alkohol 0,0025 Gramm, falls man ein Urtheil darüber erlangen will, wie viel in dem Objecte noch vorhanden [1]).

§. **470**. In verbrecherischer Absicht wird meist die Tinctur der spanischen Fliegen mit Punsch u. dergl. angewendet. Sollte in einem solchen „Liebestrank" das Gift aufgesucht werden, so kann man wie bei der Prüfung des Harns verfahren. Ist Cantharidentinctur in grosser Menge zugemengt, so wird ein solches Gemisch bei ruhigem Stehen Tropfen grünen Oeles absetzen, welches aus den spanischen Fliegen stammt, aber, da das Cantharidin in dem wässrigen Flüssigkeitsgemische bleibt, meistens nicht blasenziehend wirkt.

§. **471**. Ist eine Vergiftung durch Canthariden pulver ausgeführt, so wird man die Contenta und Faeces selten vergeblich auf Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken dieser Thiere untersuchen. Nach mehreren Tagen, selbst Wochen werden sich dieselben in Falten der Magen- und Darmschleimhaut finden. Hat man grössere Mengen zu erwarten, so suche man durch Schlemmen mit Wasser diese Rudimente aufzuspülen. Ist von der Intoxikation bis zum Tode längere Zeit vergangen, so spanne man Stücke der Magen- und Darmschleimhaut möglichst straff auf eine Glas- oder Holzplatte, lasse trocknen und sehe nach dem Trocknen zu, ob sich grünlich flimmernde, scharfkantige Partikelchen auffinden lassen (Poumet). Da die Flügeldecken der Fäulniss lange widerstehen, darf man auch in monatelang beerdigt gewesenen Leichen nach ihnen suchen.

§. **472**. Dass man dort, wo Cantharidin in kleinen Mengen nachgewiesen, die Frage nicht ausser Acht lassen muss, ob dasselbe nicht etwa von einem angewendeten Cantharidenpflaster oder von länger fortgesetztem Gebrauch von Einreibungen mit Tinctura oder Unguentum Cantharidum herstamme, geht schon aus dem früher Gesagten hervor (§. 464). Sehr wichtig ist auch die Frage, ob in einem Untersuchungsobjecte gefundenes Cantharidin nicht etwa zufällig (mit der Nahrung) in dasselbe gelangte (vergl. §. 465).

§. **473**. Es bleibt die Frage zu erörtern, ob nicht nach den Methoden, die ich hier für die Abscheidung des Cantharidins gegeben habe, auch andere blasenziehende Gifte, die mit demselben verwechselt werden können, zu isoliren sind. Ich muss dies für alle bekannten blasenziehenden Gifte verneinen, wenigstens in Bezug auf die Methode, bei welcher Eindampfen mit Kalilauge in Anwendung kommt. Von blasen-

---

[1]) Will man die Krystalle ganz rein haben, so kann man auch noch mit Schwefelkohlenstoff auswaschen; für je 10 CC desselben müssen dann 0,0085 Gramm Cantharidin zugerechnet werden.

ziehenden Stoffen wird das ätherische Senföl[1]) bei der bezeichneten Behandlung theils verflüchtigt, theils zersetzt (§. 500). Die wirksamen Bestandtheile des Euphorbiums und des Seidelbastes widerstehen ebenfalls der Einwirkung von starkem Kali nicht. Anemonol und Anemonin werden vom Kali gelöst und aus der Lösung wieder abgeschieden, haben aber dann ihre blasenziehende Kraft eingebüsst. Beide sind Bestandtheile mancher einheimischer Anemone- und Ranunculus-Arten. Sie sind flüchtig; im Aqua Pulsatilla der Pharmacopoe findet sich Anfangs nur Anemonol, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Aufbewahren des Aqua Pulsatillae spaltet sich diese Substanz in Anemoninsäure und Anemonin, und dann kann letzteres durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden.

Das Cardol, der blasenziehende Stoff der sog. Elephantenläuse (Anacardia orientalia und occidentalia — Früchte von Anacardium occidentale L. und Semecarpus Anacardium L.) wird bei kurzer Einwirkung von verdünnter Kalilauge allerdings nicht völlig zerstört. Durch spätere Behandlung mit Alkohol, Schwefelsäure und Chloroform wird eine Substanz isolirt, die wenigstens Hautröthung verursachen kann. Lässt man längere Zeit concentrirtere Kalilösung in der Wärme einwirken, so wird es vollständig zerlegt.

Uebrigens ist Cardol gelb, ölig, geruchlos, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Kalilauge verwandelt in gelbe zähe Masse, die sich an der Luft roth färbt. Alkoholische Kalilösung nimmt anfangs farblos auf, die Lösung wird durch Bleiessig weiss gefällt, der Niederschlag wird an der Luft roth.

§. 474. Ueber den in den spanischen Fliegen beobachteten flüchtigen Stoff, der bei einer Destillation des angefeuchteten Pulvers schon bei 100° mit Wasserdämpfen überdestillirt und dessen wässrige Lösung, bei Thieren innerlich angewendet, dem Cantharidin ähnlich wirkt, kann ich mich jetzt noch nicht aussprechen. In den Angaben der älteren Autoren über Aqua Tofana findet man fast überall, dass eine Art dieses, seiner Zeit so gefürchteten Giftes ein Destillat von Wasser (Weingeist) mit Cantharidin repräsentire.

Pikrotoxin.

§. 475. Der wirksame Stoff der sogenannten Kokkelskörner (Beeren des Anamirta Cocculus Wight und Arnott), die unter dem Namen

---

[1]) Ebenso die flüchtigen Schärfen der Rhizoma Ari und des Bulbus Scillae. In den Blättern des Rhus Toxicodendron hat Maisch eine flüchtige Säure als wirksamen Bestandtheil erkannt. Dieselbe ist der Ameisensäure nicht unähnlich, giebt aber ein sehr schwer lösliches Bleisalz und ein Quecksilberoxydulsalz, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird. Sie wirkt blasenziehend (cfr. Ztschr. f. Chem., Jahrg. 1866, pag. 218). Ihre Abscheidung könnte wie bei der Essigsäure versucht werden.

Cocculi indici (Baccae s. semina Cocculi) im Handel vorkommen. Vergiftungen mit dieser Substanz, deren Ausgang ein tödtlicher gewesen, sind wohl noch nicht beim Menschen beobachtet; es werden die Kokkelskörner missbraucht als bitter machender, starkbetäubender Zusatz zum Biere. Zu letzterem Zweck wendet man besonders das wässrige Extract der Kokkelskörner an, welches von England aus in grossen Mengen versandt wird. Die Anwendung der Kokkelskörner beim Fischfange, die in einzelnen Gegenden noch eine sehr bedeutende ist, mag hier ebenfalls kurz erwähnt werden [1]). Das Pikrotoxin wird meistens zu den sogenannten indifferenten, stickstofffreien organischen Stoffen gerechnet, doch scheint es mehr den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. In den Kokkelskörnern findet es sich, nach W. Schmidt, zu 0,36 % und zwar im Samen selbst. In der Fruchtschale fehlt es; in dieser hat man 2 Pflanzenalkaloide, das Menispermin und Paramenispermin, aufgefunden, welche aber nicht giftig sein sollen. Ausser dem Vorkommen des Pikrotoxins ist mir dasjenige einer andern giftigen Substanz in der Drogue nicht unwahrscheinlich, doch fehlen bisher die nöthigen Untersuchungen über dieselbe.

§. **476.** Ueber die Symptome, welche eine Pikrotoxinvergiftung begleiten, siehe Tschudi „Die Kockelskörner und das Pikrotoxin", St. Gallen 1847, und Falk's „Beiträge etc." in der deutschen Klinik, 1853, p. 47. Die bei der Section mit Pikrotoxin vergifteter Thiere wahrnehmbaren pathologischen Veränderungen gestatten keinen sicheren Schluss auf die geschehene Vergiftung. Uebergang dieses Giftes ins Blut ist chemisch bisher nicht constatirt.

§. **477.** Zur Nachweisung von Pikrotoxin im Bier hat Herapath [2]) eine Methode gegeben, welche auf demselben Princip wie die Hoffmann-Graham'sche Abscheidung des Strychnins beruht. Diese Methode, die neuerdings Lösch zur Untersuchung einiger St. Petersburger Biere benutzt hat [3]), muss als unsicher bezeichnet werden, oder es hängt doch der günstige Erfolg völlig von der Beschaffenheit der Kohle ab, so dass ich sie für allgemeine Verwendung nicht empfehlen kann.

Besser ist die von W. Schmidt [4]) gegebene Methode, in Bezug auf die

---

[1]) Die Kokkelskörner sind so recht eigentlich ein Beispiel dafür, wie grosse Mengen einer Substanz, die unter der Etiquette eines Arzneimittels in Europa importirt wird, zu gesetzwidrigen Zwecken verbraucht werden. Ich scheue mich nicht, zu behaupten, dass in ganz Russland jährlich kein Pfund dieser Drogue auf ärztliche Verordnung verabfolgt wird. Bis zum Jahre 1861 wurden Tausende von Pfunden derselben in Russland eingeführt. Wenn übrigens auch ein recht beträchtlicher Theil dieser zum Fischfange verbraucht sein mag, so ist doch gar nicht zu leugnen, dass ein andrer bedeutender Theil in den Bierbrauereien verwendet ist. Ich muss diese Behauptung meines verstorbenen Freundes W. Schmidt, gegenüber den Zweifeln Otto's, aufrecht erhalten.

[2]) Hill Hassall „Food and its adulterations". London 1855. p. 630.

[3]) Медицинск. Журн. Военн. Министр. С. Петрб. Г. 1862.

[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. I., p. 304.

ich bereits im Jahre 1862 einige Erfahrungen veröffentlicht habe [1]). Die Methode ist darauf begründet, dass aus wässriger Lösung das Pikrotoxin durch Bleiessig nicht gefällt wird und dass es aus saurer wässriger Lösung in Amylalkohol und Aether übergeht [2]). Schmidt lässt das fragliche Bier zur Syrupsdicke eindampfen, dann wieder mit soviel warmem Wasser verdünnen, dass die Flüssigkeit eben flüssig, nicht zähe oder klebrig ist und nun sogleich gute Thierkohle (auf 1 Flasche Bier 5—6 Gramm) zumischen. Nach mehrstündiger Digestion wird filtrirt, die Kohle ausgewaschen, das Filtrat wird gelinde erwärmt und so lange mit Bleiessig versetzt, bis weiter kein Niederschlag mehr entsteht. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat [3]), dessen Volum etwa $^1/_3$ des in Arbeit genommenen Bieres entsprechen möge, mit 5—10 % Amylalkohol längere Zeit. Nachdem dieser genügend abgestanden, wird es abgehoben und die Behandlung mit einer neuen Portion wiederholt. Die gemischten Amylalkoholauszüge müssen an einem mässig warmen Orte verdunstet, der Verdunstungsrückstand in schwachem Weingeist (etwa 50 % Tr.) aufgenommen, filtrirt, wieder abgeraucht werden. Der hier bleibende Rest ist in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zu lösen, noch einmal mit Thierkohle zu entfärben und das erkaltete Filtrat mit Aether zu schütteln, der nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Um dasselbe ganz rein und in der ihm zukommenden Krystallform zu erhalten, kann man noch einige Male abwechselnd aus verdünntem Alkohol und Wasser umkrystallisiren, auch noch einmal aus saurer wässriger Lösung mittelst Aether ausschütteln. Schmidt hat so aus einer Flasche Bier einmal 0,4 Gramm Pikrotoxin, ein anderes Mal das im Extract von 6—8 Gramm Kokkelskörnern enthaltene Pikrotoxin (etwa 0,025 Gramm) abgeschieden [4]). Ich habe auch kleinere Mengen wieder auffinden können.

Die Schmidt'sche Methode habe ich dahin geändert, dass ich einen Ueberschuss von Bleiessig zusetzte, das überschüssige Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff präcipitirte und mit dem entstandenen Schwefelblei auch andere färbende Stoffe fortführte. Diese Massregel hat mir bei der Untersuchung von dunklen Biersorten (Porter u. dergl.) wesentliche Dienste geleistet. Das entstandene Schwefelblei kann man auswaschen, trocknen und später mit Aether auskochen, um noch etwa mitgefälltes Pikrotoxin auszuziehen. Dasselbe rathe ich auch bei der Kohle zu versuchen, durch die man die Flüssigkeit entfärbt hat.

Diesen Augenblick würde ich mich bemühen, die Thierkohle vollstän-

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. I., p. 414.

[2]) Die Möglichkeit aus saurem Wasser in Aether überzuführen, hat übrigens auch Günkel dargethan. Vergl. Arch. f. Pharm. 144. p. 14.

[3]) Sollte es noch sehr dunkel sein, so ist die Behandlung mit Kohle zu wiederholen.

[4]) Vergl. den ersten Abdruck der Arbeit in der pharmaceutischen Zeitschrift. Nicht wie Otto sagt, dass in 10—12 Gr. Kokkelskörner enthaltene Pikrotoxin.

dig zu vermeiden. Dagegen werde ich zunächst aus dem zur Syrupsconsistenz verdunsteten Biere durch Zusatz von 4 – 5 Vol. Alkohol von 90 bis 94 % die durch diesen fällbaren Stoffe präcipitiren. Nach 24stündiger Maceration bei sehr niederer Temperatur filtrire ich, lasse vom Filtrat den Alkohol wieder abdunsten und gewinne aus dem Destillationsrückstande, nachdem er mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Amylalkohol das Pikrotoxin. Die weitere Bearbeitung des Amylalkoholauszuges geschieht nach der Schmidt'schen Anleitung. Vor der Behandlung mit Amylalkohol kann man die Flüssigkeit mit Benzin ausschütteln und dies 1—2mal wiederholen. Benzin (und Petroleumäther) nehmen nach meiner Erfahrung aus der Flüssigkeit kein Pikrotoxin auf, wohl aber fremde harzige Stoffe u. dergl. Chloroform entzieht das Pikrotoxin einer sauren wässrigen Lösung leicht. Otto benutzt zum Ausschütteln Aether.

§. **478.** Andere Substanzen wie Hopfenbitter, die Bitterstoffe der Quassia, Gentiana etc., die im Biere vorhanden sein könnten, werden nach dieser Methode nicht abgeschieden, können also nicht zu Verwechselungen Anlass geben. Dagegen geht aus dem früher bei den Alkaloiden, bei der Wein-, Citronen- und Oxalsäure, ferner aus dem beim Cantharidin Besprochenen hervor, dass man sich vor Beimengungen von diesen Stoffen zu hüten hat. Verwechselung mit Morphin ist nicht zu befürchten, da das Morphin nur aus alkalischer Flüssigkeit im Amylalkohol übergeht, vorher aber schon aus der sauren Lösung durch Amylalkohol das Pikrotoxin entzogen worden ist, oder falls die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Amylalkohol unterlassen war, die alkalisch gemachte Lösung das Pikrotoxin nicht abgiebt. Pikrotoxin färbt die Fröhde'sche Lösung erst ganz allmählig gelblich. Vom Theobromin unterscheidet man durch dessen Reaction gegen Chlorwasser und Ammoniak.

§. **479.** Das Pikrotoxin krystallisirt aus Wasser, namentlich aber aus Alkohol, in farblosen, biegsamen 4seitigen Prismen, die oft büschelförmig oder wawellitartig angeordnet sind und seidenartigen Glanz besitzen[1]). Es ist luftbeständig, in 150 Th. kaltem, 25 Th. siedendem Wasser, leicht in säurehaltigem Wasser und in Weingeist, in Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich. Auch Aetzammoniakflüssigkeit löst es. Pikrotoxin reagirt neutral, schmeckt stark bitter. In der Wärme schmilzt es zu gelber Masse, stösst bei höherer Temperatur caramelartig riechende Dämpfe aus und verkohlt endlich.

---

[1]) Um diese Krystalle charakteristisch zu erhalten, nimmt man, nach Schmidt, eine kleine Probe auf eine dunkel gefärbte Glasplatte, übergiesst mit Alkohol und lässt denselben an der Luft wiederum verdunsten. Noch besser ist es für allo die Fälle, wo man Pikrotoxin und ähnliche Substanzen aus alkoholischer Lösung krystallisiren will, sich Objectträger, in die eine kleine runde Vertiefung eingeschliffen worden, zu bedienen. Ein über dieso Vertiofung gedecktes Objectgläschen verlangsamt die Verdunstung so weit, dass eine bossere Ausbildung der Krystalle erfolgen kann. Erhard (a. a. O.) hat beobachtet, dass eine mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Jod versetzte wässrige Pikrotoxinlösung beim Verdunsten deutlich ausgebildete Krystalle liefert, die er auch gezeichnet hat. Ich muss dahin gestellt sein lassen, ob er hier Krystalle eines Spaltungsproductes beobachtete, oder Pikrotoxinkrystalle, deren Ausbildung durch die vorhandenen Stoffe verlangsamt woiden und deren Formen deshalb so regelrecht entwickelt waren. Von schwefelsaurem, und salpetersaurem Pikrotoxin, wie er diese Producte nennt, darf man wohl nicht sprechen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Pikrotoxin mit schön goldgelber bis safrangelber Farbe. Die Lösung schwärzt sich in der Hitze. Lösliche Baryt-, Eisen-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Gold- und Platinsalze fällen es aus seinen Lösungen nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von chromsaurem Kali violett, durch mehr braun. Alkalische Kupferlösung wird durch Pikrotoxin reducirt. Jodlösung fällt nicht. Eine Reaction, die Langley mittheilt [1]), muss nicht, wie er sagt, einer Verunreinigung zugeschrieben werden, sondern kommt nach Köhler dem Pikrotoxin selbst zu. Man soll, nach Langley, das vermeintliche Pikrotoxin mit dem dreifachen Quantum Salpeter mengen, das Gemenge mit Schwefelsäure durchfeuchten und dann mit überschüssiger starker Natronlauge versetzen, wobei eine wenig dauerhafte ziegelrothe Färbung auftritt. Strychnin theilt diese Reaction nicht.

§. 480. Ueber die Ermittelung von Pikrotoxin im thierischen Körper liegen mir keine Erfahrungen vor, doch genügt das oben Mitgetheilte, um für sie den Weg anzudeuten.

Santonin.

§. 481. Dieser Bestandtheil der sogenannten Zittwersamen (Flores, fälschlich Semen Cinae, die nicht völlig entwickelten Blüthenknospen verschiedener Artemisia-Arten, aber nicht der A. Vahliana Kostelezky u. A. Sieberi Bes.) wird jetzt vielfach als wurmtreibendes Mittel in der Medicin angewendet [2]). Das Santonin kommt hier in Betracht, weil in der That neuerdings mehrmals nach Gebrauch grösserer Dosen schädliche Zufälle beobachtet worden, dann weil es, als häufig verordnetes Medicament, einmal in einer Leiche vorkommen und zur Verwechselung mit andern Stoffen Anlass bieten könnte.

Von wesentlichen pathologischen Veränderungen des Körpers nach Santoningenuss wissen wir nur, dass vorübergehend Icterus auftreten kann. Im Harn findet sich, nachdem Santonin genommen worden, eine Substanz, die durch Kali intensiv roth wird, ähnlich der Chrysophansäure. Die chemische Natur der diese Reaction bedingenden Substanz bedarf noch weiteren Studiums [3]).

§. 482. Das Santonin kommt in farblosen Schuppen oder rectangulären Säulen krystallisirt vor. Am Lichte wird es gelb (Photosantonin). Sp. Gew. 1,257 (nach Alms 1,247). Es ist geruchlos, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. In Wasser löst sich Santonin, namentlich in der Kälte, sehr schwer, leichter in Alkohol (bei 17° in 43 Theilen von 0,848 sp. Gew., bei 80° in 2,7 Theilen) und in (4,35 Theilen) Chloroform. Aether nimmt ebenfalls geringere

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2, p. 404. Vergl. auch Köhler i. d. Berl. kl. Wochenschr. 1867. Nr. 47.

[2]) Mitunter auch in Form des Natrum santonicum und Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

[3]) Vergl. übrigens Chem. Centralbl., 10, p. 1094.

Mengen (bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1,72 %) auf. Verdünnte Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht in auffälliger Weise, dagegen soll Chlorwasser das Santonin lösen, die Lösung nach einiger Zeit farblose Krystalle absetzen. Auch concentrirtere Salpetersäure, ferner Essigsäure von 1,073 sp. Gew. und Salzsäure von 1,2 sp. Gew. lösen beim Erwärmen (Wittstein), und auch hier werden beim Erkalten der Lösung farblose Krystalle ausgeschieden. Wässrige Phosphorsäure von 1,25 sp. Gew. löst in der Wärme; Zusatz von Wasser fällt wieder. Concentrirte Schwefelsäure löst anfangs farblos, auch hier soll Wasser unverändertes Santonin wieder ausfällen. Bei längerem Stehen wird die Schwefelsäurelösung von der Oberfläche aus roth werden und dann werden, wenn Wasser hinzutritt, rothe oder braune Harzflocken ausgefällt. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, auch alkoholische Kali- und Natronsolution lösen das Santonin, letztere, indem vorübergehend eine röthliche Färbung der Flüssigkeit eintritt, die, nachdem das Santonin vollkommen gelöst worden, wieder schwindet. Die alkoholische Lösung des Santonins lenkt die Polarisationsebene nach links ab $[\alpha]\ j = -230^0$. Beim Erwärmen auf 169°—170° schmilzt das Santonin, die Substanz wird beim Erkalten krystallinisch. Etwas höher erhitzt resultirt eine Masse, die beim Erkalten nicht wieder krystallinisch wird, deren Krystallinität aber nach längerem Erwärmen auf 40°—50°, auch bei Einfluss von Weingeist- und Aetherdämpfen, sowie beim Benetzen mit Essigsäure, Salzsäure etc. wiederkehrt. Nicht viel über seinem Schmelzpunkte verdampft Santonin zu weissen Dämpfen, die sich zu farblosen Nadeln verdichten; schnell erhitzt, färbt sich Santonin und auch seine Salze braun, die erkaltete Masse wird von Alkohol mit rother Farbe gelöst. Uebermangansaures Kali und chromsaures Kali werden bei Gegenwart von Schwefelsäure von Santonin langsam zersetzt.

Das Santonin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Aus den mit freien Alkalien bereiteten Lösungen werden beim Erkalten salzartige Verbindungen erhalten, die in Wasser wieder löslich sind. In diesen Lösungen entsteht auf Zusatz von Säuren allmählig ein Niederschlag von Santonin; Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen Niederschläge der Santoninsalze dieser betreffenden Basen, von denen die des Kalkes, Eisenoxyduls, Bleies, Quecksilbers farblos, das Eisenoxydsalz gelb, das Kupferoxydsalz grün sind.

§. 483. Würde Santonin in einem Untersuchungsobjecte vorhanden sein, so würde es bei der Untersuchung auf Alkaloide kaum Störungen machen, da bei einer Digestion mit säurehaltigem Wasser nur Spuren davon gelöst werden. Sollte aber ein kleines Quantum dieses Körpers in saurer Lösung suspendirt sein, so würde es schon bei dem Ausschütteln dieser mit Benzin fortgenommen werden und im Verdunstungsrückstande der ersten Benzinlösung zu suchen sein. Aus alkalischen Flüssigkeiten geht es nicht in Benzin, Aether, Amylalkohol oder Chloroform über; nur dort, wo es in einer sauren Flüssigkeit als freies Santonin vorkommt, kann es durch die genannten Lösungsmittel aufgenommen werden. Am leichtesten würde sich Santonin beimengen können, wenn man nach §. 321 auf Piperin prüft.

Bei der Untersuchung auf Mineralsäuren, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure mit Alkohol (siehe oben) würde ebenfalls Santonin in Lösung gehen. Die geringe Acidität, die das Letztere besitzt, zusammen genommen mit den übrigen bereits oben besprochenen Eigenschaften würden leicht einer Verwechselung mit jenen vorbeugen. Vor Verwechselung mit der Pikrinsäure schützt die Farbe der Letzteren.

Bei der Untersuchung auf Pikrotoxin würde Santonin, welches etwa

in Form eines Salzes in der Lösung wäre, durch Bleiessig präcipitirt werden. Sollte aber die Behandlung mit letzterer Flüssigkeit unterblieben und nach dem Ansäuern mit Säure frei gewordenes Santonin in den Amylalkohol übergegangen sein, so würde die Schwerlöslichkeit des Santonins in Wasser einem Irrthume vorbeugen. Am leichtesten könnte Santonin mit dem Cantharidin verwechselt werden; in der That können die für dieses empfohlenen Abscheidungsmethoden zur Abscheidung des Santonins benutzt werden. Man würde namentlich die leichtere Löslichkeit des Santonins in Alkohol zu einer Trennung, die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins zur Unterscheidung beider verwerthen müssen.

Giftige Cyanverbindungen, namentlich Blausäure.

§. 484. Das Cyan ist als ein gasförmiger Körper, der für den Laien ziemlich schwierig zu erlangen ist und dessen wässrige und alkoholische Lösungen ihrer Unbeständigkeit und Unsicherheit halber sich nicht wohl für eine praktische Verwendung eignen, bisher noch nicht zu Vergiftungen von Menschen benutzt worden, wenn man auch zugeben muss, dass schon sehr geringe Mengen dieser Substanz ausreichen würden, einen Menschen zu tödten.

Wichtiger sind für uns besonders die Wasserstoffverbindung des Cyans (Blausäure, Acidum hydrocyanatum, borussicum oder zooticum) und einzelne Salze, die entweder an sich in Wasser löslich sind, wie das Cyankalium und Cyanquecksilber, oder die durch verdünnte Säuren, wie Essigsäure etc. in der Art zersetzt werden, dass dabei Blausäure frei wird. Zu letzterem würde das Cyanzink (Zincum cyanatum der Pharmacopoe) zu rechnen sein. Alle diese genannten Verbindungen theilen im Wesentlichen die Wirkungen der Blausäure, mit Ausnahme des Quecksilbercyanides, in welchem die Wirkungen des vorhandenen Metalles vorherrschen [1]). Einzelne Doppelverbindungen des Cyans, z. B. das gelbe und rothe Blutlaugensalz und das Ferrocyanzink kommen hier trotz ihrer mannigfachen Verwendung in der Praxis weniger in Betracht, da sie ohne Nachtheil selbst in grösserer Menge ertragen werden.

§. 485. Die Cyanwasserstoffsäure wird in wässriger Lösung (mit 2—3 % wasserfreier Säure) in der Medicin angewendet; sie ist ferner ein Bestandtheil des Bittermandelwassers (Aqua Amygdalarum amararum concentrata mit etwa 0,104 % Blausäure) und des Kirschlorbeerwassers (Aqua Laurocerasi mit 0,07—0,1 %). In sehr geringer Menge kommt Blausäure im Kirschwasser (Aqua Cerasorum), im Aqua Amygdalarum diluta und Aqua Pruni Padi vor. Die hier genannten

[1]) Ueber Cyankaliumvergiftungen ist einzusehen die gleichnam. Dissert. Ose's. Leipzig, 1866.

Medicamente werden sämmtlich aus bitteren Mandeln oder doch aus Pflanzentheilen, die aus der Familie der Amygdaleae stammen, dargestellt. Ihr Blausäuregehalt stammt (wahrscheinlich bei Allen) aus einer in diesen Pflanzentheilen vorkommenden glycosidischen Substanz, dem Amygdalin, welches unter Einfluss von Fermenten (Emulsin etc.) oder verdünnten Säuren und bei Gegenwart von Wasser zu Blausäure, Bittermandelöl und Zucker gespalten wird. Da die amygdalinhaltigen Pflanzentheile fast alle auch zugleich das bezeichnete Ferment enthalten, so müssen auch sie hier als Quellen bezeichnet werden, aus denen die bei einer forensisch chemischen Analyse aufgefundene Blausäure hervorgegangen sein kann. In der That sind Vergiftungen durch bittere Mandeln zur Beobachtung gekommen. Es würden ferner Speisen, Confituren u. dergl., die mit vielen bittern Mandeln bereitet worden, ebenso Liqueure, denen mit Hülfe von bittern Mandeln [1]) oder andern amygdalinhaltigen Stoffen, wie z. B. Kirschkernen (Basler Kirschwasser), Zwetschenkernen (Zwetschenwasser), Pfirsichkernen (Persico), den Früchten der Maraskakirsche (Marasquino) ein gewisser Geschmack gegeben worden, zu berücksichtigen sein.

Als eine sehr ergiebige Quelle von Blausäure muss die Wurzel der Jatropha Manihot genannt werden. Wird die frische Wurzel dieser, allerdings in Brasilien wachsenden Pflanze mit Wasser zerrieben, in der Absicht, das darin reichlich vorhandene Stärkemehl zu gewinnen, so theilt sich dem Wasser ein bedeutender Gehalt an Blausäure mit, der auf die mit Bereitung des Stärkemehles beschäftigten Arbeiter in nachtheiliger Weise wirken könnte. Das mitunter zu uns gelangende und von uns benutzte Stärkemehl dieser Wurzel ist frei von Blausäure.

Auch das reine Amygdalin ist als solches in der Medicin angewendet worden und zwar gerade in der Absicht, in einer bekannten Menge desselben dem Patienten ein bestimmtes Quantum von Blausäure zu reichen.

Giftmorde durch Blausäure kommen selten vor, da der starke Geruch der dieselbe enthaltenden Mischungen schon vor dem Genusse warnt. Aus demselben Grunde gehören zufällige Vergiftungen, bei denen diese Säure vom Darmtractus aus wirkt, zu den Seltenheiten. Etwas häufiger mögen schon solche zufällige Vergiftungen vorkommen, bei denen der Dampf der Blausäure (durch unvorsichtige Zersetzung von Cyanüren frei gemacht oder durch Zerbrechen eines mit Blausäure gefüllten Gefässes einem Raume mitgetheilt) die Todesursache abgiebt. Am häufigsten wird die Säure bei Selbstmorden benutzt.

§. 486. Die Erkennung einer Vergiftung mit Blausäure kann sehr leicht, aber auch äusserst schwierig, ja unmöglich werden. Hat man Gelegenheit, den Patienten sogleich nach der Vergiftung vor dem Tode zu beobachten, so wird der starke Blausäuregeruch, den der Athem besitzt,

[1]) Geradezu Beimengungen von Bittermandelwasser, oder blausäurehaltigem Bittermandelöl zu den gewöhnlichen Branntweinsorten kommen bei uns nicht selten vor, da eben verhältnissmässig geringe Mengen derselben dem Getränk einen angenehmen Beigeschmack verleihen und den schlecht entfernten Fusel theilweise verdecken.

zusammen genommen mit der mühsamen convulsivischen Respiration, der meist stark herabgesetzten Herzfrequenz, den Congestionen zum Kopfe, der Prominenz der Augäpfel etc. schon auf den rechten Weg leiten können. In gleicher Weise wird man, falls bald nach dem Tode die Section eines mit Blausäure Vergifteten vorgenommen wird, wohl selten beim Oeffnen der Leibeshöhlen (namentlich auch der Schädelhöhle) den charakteristischen Geruch dieser Säure vermissen. Von sonstigen Veränderungen, die das Gift am Körper nach dem Tode hinterlässt, ist nicht viel für uns Wichtiges zu berichten, allenfalls könnten die starr geöffneten, lebhaft glänzenden Augen mit erweiterten Pupillen, die bei solchen Vergiftungen selten fehlen, die cyanotische Färbung der Haut und Nägel, die krampfhaften Contractionen der Finger, Zehen, Kinnladen, die meistens vorkommende Hyperämie der Hirnhäute, des Hirnes und Rückenmarkes, der Leber, Milz und Nieren, die mitunter beobachtete blutige Infiltration der Magenschleimhaut, die namentlich auch bei Vergiftungen mit Cyankalium oft gesehen wird, hier genannt werden. Das Blut findet man bei mit Blausäure Vergifteten hellroth gefärbt, ähnlich wie das auch bei Kohlenoxydintoxicationen vorkommt (vergl. §. 511 und 512). Man hat mitunter Blausäure im Blute aufgefunden. Ralph [1]) will im Blute von Menschen und Thieren, denen er Blausäure auch in nicht tödtlichen Dosen gereicht hatte, amorphe blaue Massen gesehen haben, die in ihrem Aeussern an Berlinerblau erinnern; er hält diese Erscheinung, die aber weiterer Bestätigung bedarf, für so charakteristisch, dass er sie für die Diagnose der Blausäurevergiftung verwenden möchte. Hoppe-Seyler hat beobachtet, dass die aus blausäurehaltigem Blute abgeschiedenen Blutkrystalle Blausäure ziemlich fest gebunden halten, so dass sie aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden können. Erst bei Destillation mit Säuren entweicht Blausäure [2]).

Ist der Körper eines während der letzten Lebensmomente nicht Beobachteten erst dann zur Section gelangt, wenn bereits die Fäulniss eingetreten, dann wird es meistens unmöglich sein, die stattgefundene Vergiftung mit Blausäure nachzuweisen. Es ist eben diese Säure eine sehr unbeständige Substanz, die namentlich in verdünnter wässriger Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart anderer organischer Stoffe schnell zersetzt wird. Selbst Fälle, wo in der Leiche wenige Stunden nach dem Tode bereits kein Gift mehr vorgefunden wird, kommen vor, wenn man auch andrerseits wieder mitunter länger als erwartet werden konnte, selbst noch mehrere Tage nach dem Tode, das Gift constatirt hat. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auch wenn schon 14 Tage nach dem Tode verstrichen wären, eine Prüfung auf Blausäure zu unterlassen und dies namentlich deshalb, weil auch die giftigen Cyanüre in gleicher Weise wie die Blausäure nachgewiesen werden, diese aber grössere Beständigkeit als die freie Säure besitzen. Mir ist es möglich gewesen, in einer menschlichen Leiche 8 Tage nach dem Tode,

[1]) Quarterly Journal of mikroskopical science. London. New series 24 Oct. 1866.
[2]) Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. B. 38, p. 435.

nachdem sie bereits mehrere Tage beerdigt gewesen (allerdings im Winter), Vergiftung mit einer cyanhaltigen Substanz (wahrscheinlich Cyankalium) darzuthun. Im Magen eines Hundes, der mit Cyankalium vergiftet worden, konnte dasselbe noch, nachdem der Magen während der Sommerzeit 4 Wochen lang bei mir im Laboratorium gestanden hatte, nachgewiesen werden.

Ist einmal die Blausäure zersetzt, dann ist es für den Chemiker unmöglich, etwas zum Nachweis der geschehenen Vergiftung beizutragen. Die Zersetzungsproducte, die bei dieser Gelegenheit entstehen (ameisensaures Ammoniak u. dergl.), sind nicht dazu geeignet, die vorherige Anwesenheit des Giftes zu beweisen, da sie auch aus anderen Bestandtheilen organischer Wesen durch Fäulniss hervorgehen können. Auch dann, wenn eingeathmete Blausäuredämpfe den Tod herbeigeführt haben, wird der Chemiker sie im Körper kaum wieder nachweisen können (allenfalls kann er sie im Blute aufsuchen).

Sehr oft ist behauptet worden, dass sich Blausäure unter den normalen Zersetzungsproducten, die bei der Fäulniss thierischer Stoffe gebildet werden, befinde, oder dass sie bei gewissen pathologischen Processen im Körper (Typhus, Cholera etc.) entstehen könne. Diese Behauptungen sind durchaus noch nicht genügend bewiesen. Taylor behauptet, dass er die Contenta ausserordentlich viele Mägen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung geprüft und niemals Blausäure habe darthun können. Eine andere Frage ist die, ob nicht bei den Manipulationen, denen man zwecks Nachweises der Blausäure das Untersuchungsobject unterwirft, die Säure durch Zersetzung anderer normaler Körperbestandtheile entstehen könne. Auch diese Frage muss unbedingt verneint werden, falls man genau die weiter unten zu besprechenden Methoden beobachtet.

§. 487. Zu einer Untersuchung auf Blausäure und andere giftige Cyanverbindungen wäre namentlich der Inhalt des Magens und der obere Theil des Darmes zu berücksichtigen, auch das Blut und einzelne blutreiche Organe (Leber, Hirn) und den Harn kann man in Arbeit nehmen.

Die Untersuchung besteht in einem Destillationsversuche, den man mit der genügend verkleinerten Substanz anstellt. Letztere muss so viel Wasser enthalten, dass ein dünner Brei entsteht; sie muss deutlich sauer reagiren und, wenn dies nicht der Fall ist, muss saure Reaction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder — besser — Weinsäure herbeigeführt werden. Indessen darf bei Anwendung von Mineralsäuren kein grosser Ueberschuss vorhanden sein. Die Destillation geschieht aus einer Glasretorte, die mit einem sog. Liebig'schen Kühlapparate verbunden ist und die man in ein Wasserbad oder Chlorcalciumbad legt. Hat man letzteres gewählt, so ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur in der Retorte nicht über $105^0 - 110^0$ steige. Der zuerst übergegangene Theil des Destillates (von 100 CC. der fraglichen Substanz etwa 2 3 CC.) wird für sich aufgefangen, auch später wird die Vorlage gewechselt, sobald sich wieder 2—3 CC. Destillat darin angesammelt haben. In den ersten Theilen des Destillates ist die Blausäure zu erwarten; ist dieselbe in nicht zu geringer Menge vorhanden, so

wird man ihren charakteristischen Geruch erkennen. Diese Untersuchung kann mit derjenigen auf flüchtige Säuren überhaupt, auf ätherische Oele, Nitrobenzin, Alkohol, Aether, Chloroform etc. und der Untersuchung auf Phosphor vereinigt werden.

§. 488. Um auf Blausäure zu prüfen, theilt man das zuerst erhaltene Destillat in mehrere Theile, die man zu folgenden Reactionen benutzt:

1. Ein Theil des Destillates wird mit einer Lösung eines Eisenoxyd-oxydulsalzes versetzt (Lösung von Eisenvitriol, die durch längeres Aufbewahren an der Luft oxydirt und gelb geworden), dann bis zu stark alkalischer Reaction mit Kalilauge. Man schüttelt gut durch und mengt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, oder bis der Eisenoxydoxydulniederschlag gerade gelöst worden. War Blausäure vorhanden, so muss jetzt Berlinerblau in der Flüssigkeit entstanden sein, welches dieselbe blau, bei geringer Menge grün färbt und sich nach längerem oder kürzerem Stehen als blauer amorpher Niederschlag sedimentirt. Husemann [1]) zieht vor, zunächst mit reiner Eisenvitriollösung und Natronlauge zu versetzen, das Gemisch zum Sieden zu erhitzen, zu filtriren, das Filtrat mit Salzsäure anzusäuern und dann erst das Berlinerblau durch Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu fällen.

2. Einen anderen Theil des Destillates versetzt man mit etwas Aetzkali und einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Pikrinsalpetersäure und erwärmt bis gegen 50 °—60 °. Ist Blausäure vorhanden, so muss die Flüssigkeit blutroth werden.

3. Eine dritte Probe wird mit wenigen Tropfen Schwefelammonium im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 1—2 Tropfen Salzsäure sauer gemacht und 1 Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Eine eintretende blutrothe Färbung (Rhodaneisen) beweist die Gegenwart der Blausäure.

4. Eine Probe wird über etwas Borax rectificirt [2]), das Destillat mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es muss, wenn Blausäure zugegen, ein weisser käsiger Niederschlag entstehen, der in verdünnter Salpetersäure nicht, in Kali und in Ammoniak leicht löslich ist. Aus letzterer Lösung wird er durch Salpetersäure wieder gefällt. Dieser Niederschlag gewaschen, getrocknet, in einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt sich (Paracyansilber) und entwickelt den charakteristischen Geruch des Cyangases.

5. Hat man noch etwas Material zur Verfügung, so kann man auch noch folgenden, von Lassaigne empfohlenen Versuch anstellen. Man versetzt 1 CC. des Destillates mit etwa 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und so viel Kali- oder Natronlauge, dass alkalische Reaction eintritt und Kupferoxydhydrat sich abscheidet. Später wird wenig Salpeter- oder Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit wieder sauer reagirt. Es müsste, falls Blausäure zugegen, ein weisser Niederschlag von Kupfercyanür bleiben.

---

[1]) Toxicologie, pag. 196.

[2]) Um etwa vorhandene Salzsäure fortzuschaffen.

§. 489. Nach der in §. 487 angegebenen Methode wird nicht nur die im freien Zustande vorhanden gewesene Blausäure abgeschieden, auch das in Form von Cyankalium, Cyannatrium, Cyanzink vorhandene Cyan geht so als Blausäure ins Destillat. Cyanquecksilber würde erst bei Einwirkung von concentrirter Säure zur Zersetzung kommen und Blausäure dem Destillate mittheilen. Uebrigens hat man nur dann nöthig, auf Cyanquecksilber zu reagiren, wenn Quecksilber bei der Untersuchung auf Metallgifte dargethan worden. Aus den zur galvanoplastischen Vergoldung und Versilberung angewendeten Doppelverbindungen des Cyankaliums mit Cyangold und Cyansilber macht Destillation mit verdünnter Säure wenigstens das dem Cyankalium entsprechende Quantum Blausäure frei. Jene technisch wichtigen Doppelverbindungen, die unter dem Namen von gelbem und rothem Blutlaugensalz Anwendung finden, ebenso Berlinerblau, Turnbull's Blau und das Zincum ferro-cyanatum, die sämmtlich die Wirkungen der Blausäure nicht theilen, werden alle durch Destillation selbst mit so verdünnter Säure, als sie hier zur Anwendung kommt, theilweise zersetzt, indem Blausäure entsteht. Es ist desshalb durchaus nöthig, sich, wenn Blausäure gefunden ist, zu überzeugen, ob auch etwa eine dieser letzt genannten Verbindungen vorhanden. Man zieht, um gelbes und rothes Blutlaugensalz zu suchen, einen Theil des Objectes durch Maceration mit Wasser und etwas Schwefelsäure aus, filtrirt, theilt das Filtrat in 2 Theile und prüft den einen mit Eisenchlorid, den zweiten mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol. Ein in der ersten Probe entstandener blauer Niederschlag würde gelbes, ein in der zweiten Probe entstandener blauer Niederschlag rothes Blutlaugensalz anzeigen. Der Fall wird in der Praxis gewiss selten eintreten, dass man als Quelle gefundener Blausäure etwa gewonnenes Blutlaugensalz darthun wird. Dagegen erscheint mir die Frage sehr wichtig, ob, wenn gelbes Blutlaugensalz vorhanden ist, dieses nicht aus Cyankalium oder Blausäure entstanden sei. Namentlich werde ich mich zu dieser Frage veranlasst sehen, wenn das Untersuchungsobject deutlich alkalisch reagirt. Schon ein kleines Quantum von Kohlenstoffeisen, welches in dem nach Liebig's Methode bereiteten Cyankalium suspendirt geblieben, kann sich bei Gegenwart von Wasser wieder mit einem Theile des Cyankaliums zu Kaliumeisencyanür umwandeln. Ebenso muss, wenn Cyankalium oder ihm analoge Verbindungen bei Gegenwart freien Alkali's mit Eisenoxydulsalzen in Berührung kommen, gelbes Blutlaugensalz entstehen. Eine Entscheidung der Frage, ob solche Processe wirklich stattgehabt, ist oft nicht in der Gewalt des Chemikers.

§. 490. Hat man gelbes Blutlaugensalz auffinden und früher schon Blausäure durch Destillation aus dem Untersuchungsobjecte abdestilliren können, so soll man, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wirklich Blausäure (Cyankalium etc.) neben Blutlaugensalz zugegen sei, nach Taylor u. A. noch einen zweiten Destillationsversuch mit einem Theile der Originalsubstanz vornehmen und zwar bei möglichst niederer Temperatur mit mög-

lichst wenig und sehr schwacher Säure (Weinsäure). Ein Theil des Untersuchungsobjectes soll auf ein Uhrglas gebracht, mit Weinsäure schwach angesäuert, das Uhrglas mit einem gleich grossen Glase bedeckt werden, auf dessen concave Seite man einen Tropfen Schwefelammonium gebracht hat. Man erwärmt nur gerade so stark, dass sich keine Wassertropfen an der oberen Schale absetzen (40 ° — 50 °), nimmt nach einiger Zeit das obere Glas fort, trocknet das Schwefelammonium vorsichtig aus, benetzt mit ganz verdünnter Salzsäure und versucht, ob ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung die blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten lässt. Als Vorprobe auf Blausäure und Cyan überhaupt kann ich diese Methode allenfalls gelten lassen, doch scheint sie mir nicht zu genügen, weil gelbes Blutlaugensalz in der That schon mit sehr verdünnter Weinsäure und unter 100 ° Cyanwasserstoff entwickelt.

Auch die von Pöllnitz empfohlene Nachweisungsmethode hat mir keine befriedigenden Resultate gegeben. Die Originalsubstanz soll nach dem genannten Autor mit soviel neutraler Eisenchloridlösung versetzt werden, dass alles Kaliumeisencyanür zu Berlinerblau umgewandelt werde. Man macht dann mit Soda schwach alkalisch, führt später durch Weinsäure schwach saure Reaction herbei und unterwirft der Destillation [1]). Es kommt hier darauf hinaus, dass Berlinerblau beim Erwärmen mit verdünnten Säuren schwieriger Blausäure abgiebt, als Kaliumeisencyanür.

Es ist mir nicht gelungen, wenn ich gelbes Blutlaugensalz mit soviel Eisenchlorid versetzte, dass das Filtrat durch Eisenoxydsalze nicht weiter verändert wurde, ein völlig blausäurefreies Destillat zu erhalten, falls nicht vor der Destillation die Flüssigkeit filtrirt und so alles präcipitirte Berlinerblau entfernt wurde. Selbst wenn das Gemisch nach Zusatz des Eisenchlorides 24 Stunden gestanden hatte und der Niederschlag compacter geworden, wurde ein gleiches Resultat erhalten. Nicht besser war es, als ich anstatt des Eisenoxydsalzes Zinkvitriol anwandte. Es scheint mir ferner die Methode von Pöllnitz insofern gefährlich, als in der Hand eines weniger Geübten auch das in Form von Blausäure oder Cyankalium vorhandene Cyan in ein Doppelcyanür übergeführt werden könnte, sobald man einen Ueberschuss des Eisensalzes angewendet hatte.

Mehr Empfehlung scheint mir eine andere von Otto [2]) erwähnte Methode zu verdienen. Die zu prüfende Masse wird schwach sauer gemacht, dann die Säure mit kohlensaurem Kalk, den man im Ueberschuss anwendet, neutralisirt und endlich bei 50 ° (nicht höher) destillirt. Kohlensaurer Kalk neutralisirt wohl die Ferrocyanwasserstoffsäure, aber nicht die Blausäure.

Um Cyankalium, resp. Blausäure neben Blutlaugensalz, Berlinerblau, Zincum ferrocyanatum darzuthun, hat sich mir auch folgende Modi-

[1]) Vergl. Otto „Anleitung zur Ausmittl. d. Gifte". 3. Aufl. p. 14.
[2]) ibid.

fication der Pöllnitz'schen Methode als brauchbar erwiesen. Die zu untersuchende Substanz wird mit soviel Wasser gemischt, dass ein dünner Brei entsteht, den man nach einiger Maceration colirt. Die Colatur wird, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, bis deutlich saure Reaction vorhanden, jedoch ohne überflüssig Säure zuzugeben. Man versetzt dann so lange mit möglichst neutraler Eisenchloridlösung, als ein Präcipitat erfolgt, und filtrirt dieses ab. Das klare Filtrat wird mit soviel neutralem weinsaurem Kali versetzt, dass sicher die freie Mineralsäure an Kalium gebunden worden und nun destillirt.

§. **491.** Würde übrigens gelbes oder rothes Blutlaugensalz einmal in einem Untersuchungsobjecte vorkommen, so müsste meistens schon ein Theil dieser Salze durch Gegenwart irgend welcher eisenhaltiger Substanzen versetzt und in blaugefärbte Verbindungen übergeführt sein, deren auffällige Färbung die Aufmerksamkeit auf die hier besprochenen Verbindungen lenken muss. Dasselbe gilt von dem Falle, wo Berlinerblau oder Turnbull's Blau als Beimischung eines Untersuchungsobjectes vorkommen. Für diese ist beachtenswerth, dass sie bei Digestion mit verdünnter Kalilösung theilweise in lösliche Doppelcyanüre übergehen, welche, nachdem filtrirt worden und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt worden, mit Eisenoxydsalzen wiederum blaue Niederschläge liefern. Auch Ferrocyanzink ist in verdünnter Kalilösung löslich. Man braucht auf diese Substanz übrigens nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn die Untersuchung auf Metalle Gegenwart von Zink bewiesen hatte.

§. **492.** Wäre eine Vergiftung mit Cyanzink geschehen, so würde man bei der Untersuchung auf metallische Gifte ebenfalls bereits das Zink finden, ebenso müsste die Untersuchung auf metallische Gifte die Gegenwart des Silbers und Goldes darthun, falls Doppelcyanüre des Kaliums mit diesen Metallen vorlägen. Schwierig ist es, nachzuweisen, dass eine Vergiftung mit Cyankalium ausgeführt worden, oder dass die nach obigem Verfahren gefundene Blausäure in Form von Cyankalium in das Untersuchungsobject gelangt sei. Es sind eben die Kaliumverbindungen meistens constante Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte, wie sie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen vorkommen. Wenn sich desshalb auch die stark alkalische Reaction, die dem Cyankalium zukommt, die ätzenden Eigenschaften, deren Wirkung sich mitunter, wo das Gift in einen leeren Magen gelangte, an den Wandungen desselben nachweisen lässt, als Anhaltspunkte benutzen lassen, um die Vermuthung geschehener Vergiftung mit Cyankalium zu begründen; bewiesen kann letztere dadurch nicht werden. Selbst eine quantitative Bestimmung des Kaliumgehaltes im Objecte für die das bei Gelegenheit der ätzenden Alkaligifte Gesagte als Grundlage dienen kann, wird in vielen Fällen nicht alle Zweifel heben, weil bekanntlich schon sehr geringe Mengen von Cyankalium hinreichen, den Tod herbeizuführen.

Vermuthet man im Untersuchungsobjecte Cyanquecksilber, dann kann man versuchen, es durch Auskochen mit Wasser in Lösung zu bringen.

Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt, wohl aber müsste durch letzteres Quecksilberchlorid präcipitirt werden. Die filtrirte Flüssigkeit kann zur Trockne verdunstet werden, der Rückstand wird beim Erhitzen zu Quecksilber, Cyan und Paracyan zerlegt. Wird das Erhitzen einer kleinen Probe des Rückstandes in einem Glasröhrchen ausgeführt, so würde der charakteristische Cyangeruch wahrgenommen werden. Beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salzsäure entwickelt Cyanquecksilber, wie gesagt, Blausäure.

§. 493. In den unter dem Namen Aqua Amygdalarum und Laurocerasi etc. officinellen Präparaten finden sich neben Blausäure auch noch Bittermandelöl. Bei einem Destillationsversuche würde, falls eine Vergiftung mit diesen Präparaten stattgefunden hätte, auch auf diese Substanz zu achten sein. Nachdem man in den ersten Antheilen des Destillates die dort reichlicher vorhandene Blausäure nachgewiesen, ist es räthlich, die Destillation noch eine Zeitlang fortzusetzen, um ein Destillat, in dem grössere Mengen Bittermandelöl (dessen Siedepunkt höher ist, als der der Blausäure) zu erlangen. Schütteln mit gefälltem Quecksilberoxyd würde aus einem solchen Destillate, falls es noch Blausäure enthält, diese fortnehmen, so dass eine Flüssigkeit, welche nur Blausäure hat, dadurch geruchlos werden müsste, während ein Bittermandelöl haltendes Destillat auch nach dem Schütteln mit Quecksilberoxyd noch den (reinen) Bittermandelölgeruch zeigt. Beim Schütteln mit Aether geht Bittermandelöl aus wässriger in die ätherische Lösung über (vergl. §. 275).

§. 494. Bei einer Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium, Cyanzink etc. legt man eine Probe des Blausäure haltenden Destillates als Corpus delicti vor. Auch den Niederschlag von Berlinerblau, den man aus dem Destillate gewonnen, kann man beifügen. Sollte man befürchten müssen, dass die im Destillate vorhandene freie Blausäure vor der Gerichtsverhandlung, oder bevor sie den Ort der Superrevision erreicht, zersetzt werde, so würde es vorzuziehen sein, das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen und das erhaltene Cyansilber als Corpus delicti einzusenden. Bei Vergiftung mit Cyanquecksilber kann man versuchen, das Gift in Substanz zu gewinnen und vorzulegen.

§. 495. Will man die aus dem Untersuchungsobjecte darstellbare Blausäure quantitativ ermitteln, so wird so verfahren, dass aus einer gewogenen Menge desselben unter Beobachtung der früher erwähnten Cautelen die Blausäure abdestillirt wird. Das Destillat muss über gepulverten Borax rectificirt und aus der so gereinigten Flüssigkeit, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert worden, durch salpetersaures Silberoxyd das Cyan völlig ausgefällt werden. Der Niederschlag muss auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann bei 110° getrocknet und endlich zwischen tarirten Uhrgläsern gewogen werden. 100 Th. des Niederschlages entsprechen 20,1492 Th. wasserfreier Blausäure oder 49,4029 Th. Cyankalium, oder 44,4029 Th. Cyanzink. Man hat aber zu berücksichtigen, dass man aus

organischen Gemengen durch Destillation niemals alle die Blausäure gewinnen kann, die frei oder in Form von Cyanüren in ihnen vorhanden ist. Ein Theil der Säure wird stets zersetzt.

§. 496. Ueber die hier behandelten Cyanverbindungen mag noch Folgendes gesagt sein.

Die Blausäure bildet, wasserfrei, eine farblose Flüssigkeit, die schon bei 26°,5 siedet und bei —15° fest wird. Sie riecht eigenthümlich, an Bittermandelöl erinnernd, und doch wieder specifisch von demselben verschieden. Der Geschmack der Blausäure ist scharf bitter. Ihr spec. Gew. ist bei 18° = 0,6917, das spec. Gew. ihres Dampfes = 0,9476. Sie brennt mit schwach violetter Flamme. In Wasser und Weingeist löst sich Blausäure in jedem Verhältniss; die Lösungen röthen Lackmus nur schwach; die wässrige Lösung hat ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Beim Mischen mit Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein. Die wässrigen Verdünnungen der Blausäure, wie sie z. B. in dem Acidum hydrocyanatum der Pharmacopoe vorliegen, zersetzen sich leicht, im Allgemeinen um so leichter, je verdünnter sie sind. Als Zersetzungsproducte sind zu nennen: ameisensaures Ammoniak, Cyanammonium, braun gefärbte Stoffe etc. Auch die alkoholischen Lösungen sind zur Selbstzersetzung disponirt, wenn auch in geringerem Grade, als die wässrigen. Zusatz sehr geringer Mengen einer Mineralsäure (Schwefelsäure) erhöht die Beständigkeit der wässrigen Solutionen. Mässig concentrirte Schwefel- und Salzsäure zersetzen in der Wärme, indem ameisensaures Ammoniak entsteht.

Cyankalium (Kalium cyanatum) wird jetzt in bedeutenden Mengen bei der galvanischen Vergoldung[1]), sowie zu photographischen Zwecken benutzt, was eine Erklärung dafür gewährt, dass in den letzten Jahren Vergiftungen mit diesem Präparate häufiger vorkommen.

Das reine Cyankalium ist farblos, krystallinisch; die Krystalle sind regulär, meistens Würfel. Es ist stark hygroskopisch; in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich, auch in kochendem Alkohol, schwerer in kaltem löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch; sie entwickeln beim Stehen an der Luft den Geruch nach Blausäure und zersetzen sich freiwillig um so leichter, je verdünnter sie sind. Auch hier treten Ameisensäure und Ammoniak als Zersetzungsproducte auf. Ist es völlig wasserfrei, so kann es in indifferenter Atmosphäre ohne Nachtheil zum Glühen erhitzt werden. Erst bei Weissglühhitze verflüchtigt es sich (Auftreten von Cyankalium unter den Producten der Hochöfen). In sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt, verwandelt es sich in cyansaures Kali. Das namentlich zu technischen Zwecken bestimmte, nach der Liebig'schen Methode dargestellte Salz (Glühen von Blutlaugensalz, entweder für sich oder unter Zusatz von Pottasche) enthält stets cyansaures Kali[2]). Wasserhaltiges Cyankalium erleidet in der Hitze tiefergehende Zersetzung. Eine Lösung von Cyankalium in Wasser muss die in §. 488 beschriebenen Reactionen der Blausäure geben, ausserdem selbstverständlich die den Kaliumsalzen zukommenden. Die wässrige Lösung, mit Eisen in Berührung, löst dieses, indem gelbes Blutlaugensalz entsteht.

Cyanzink (Zincum cyanatum sine ferro) ist weiss, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium; das in verdünnter Schwefelsäure

[1]) In den Flüssigkeiten, die zum Vergolden und Versilbern angewendet werden, ist zwar als Hauptbestandtheil die im Wasser lösliche Doppelverbindung des Cyankaliums mit den Cyaniden des Goldes und Silbers vorhanden, indessen kommt in denselben durchgängig auch ein beträchtlicher Ueberschuss mit Cyankalium vor. Wenn eine Vergiftung mit solchen Flüssigkeiten vorgekommen, so würde der Tod also nicht allein den erstgenannten Doppelcyaniden, sondern auch dem Cyankalium zuzuschreiben sein.

[2]) Es findet sich im Handel meistens zu farblosen Stengeln ausgegossen.

gelöste Salz muss, nachdem die Lösung durch Erwärmen von aller Blausäure befreit ist, die dem Zink zukommenden Reactionen zeigen.

Cyanquecksilber krystallisirt in quadratischen Prismen. Es löst sich in 8 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es leicht zersetzt, während es die Einwirkung verdünnter Schwefel- und Salpetersäure ohne Zersetzung erträgt. Es liefert mit Cyankalium und anderen Cyanüren leicht lösliche Doppelverbindungen, verbindet sich auch mit Chlorüren, Bromüren und Jodüren etc. zu Doppelverbindungen. Erhitzt liefert es, wie gesagt, Cyan, Quecksilber und braunes, nicht flüchtiges Paracyan.

Cyansilber-Cyankalium ist farblos krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure versetzt, entwickelt es Blausäure, indem Chlorsilber fällt; mit Salpetersäure angesäuert, zerfällt es, indem die Hälfte der Blausäure frei wird und Cyansilber als weisser käsiger Niederschlag fällt. Letzterer abfiltrirt, getrocknet und erhitzt, muss den Geruch nach Cyan entwickeln, indem zugleich die eintretende braune Färbung die Entstehung von Paracyansilber anzeigt.

Goldcyanür-Cyankalium ist farblos, in Wasser löslich. Die wässrige Lösung, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, entwickelt Blausäure; erhitzt man eine Zeitlang, so wird meistens alles Cyan als Blausäure ausgetrieben und es scheidet sich dann das Gold als solches aus. Sollte die Abscheidung nicht vollständig erfolgen, so braucht man nur eine Zeitlang mit etwas Oxalsäure zu erwärmen.

Goldcyanid-Cyankalium ist gelb, leicht löslich.

Kaliumeisencyanür (gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum, Kali borussicum, Kali zooticum) krystallisirt in gelblichen Quadratoctaëdern mit 3 Atom Krystallwasser, die es zwischen 100° und 110° abgiebt. Es löst sich in 2 Theilen siedenden Wassers und 4 Theilen kalten Wassers; sehr schwer löslich ist es in Weingeist. Bei Glühhitze zerfällt es in Kohlenstoffeisen und Cyankalium. Mit verdünnter Schwefel- (oder Wein-) säure entwickelt es in der Kälte keine Blausäure, wohl aber in der Wärme. Mit Salzsäure und Aether versetzt, giebt es weissen krystallinischen Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure, der an der Luft bald blau wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure frei werden. Salpetersäure wandelt in Nitroprussidverbindungen um. Chlor, auch Ozon, verwandeln zu rothem Blutlaugensalz, doch wird letzteres durch einen Ueberschuss des ersteren weiter zersetzt. Eine wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz giebt mit Eisenoxydsalzen blauen Niederschlag (Berlinerblau), der in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien, auch in einer Lösung von Oxalsäure, sowie in saurem weinsaurem Ammoniak löslich ist, und zwar mit Alkalien farblose, mit Oxalsäure blaue, mit weinsaurem Ammoniak violette Lösung giebt. Mit Zinkvitriol giebt gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag (Zincum ferrocyanatum), mit den Lösungen der Bleioxyd-, Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze ebenfalls weisse Niederschläge. Von diesen ist der Bleiniederschlag in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in verdünnter Kalilauge löslich; der Quecksilberniederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Kalilauge unlöslich, schwärzt sich aber mit denselben; der Silberniederschlag ist gelatinös, in Ammoniak und in Kalilauge löslich. Mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd giebt gelbes Blutlaugensalz schönen roth-braunen Niederschlag, mit Kupfervitriolsolution ebenfalls roth-braunen Niederschlag, mit ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol gelben krystallinischen Niederschlag. Reine Eisenoxydulsalze fällen anfangs die Lösung des gelben Blutlaugensalzes weiss, der Niederschlag wird aber in Berührung mit der Luft bald blau.

Will man Blutlaugensalz auf eine Beimengung von Cyankalium prüfen, so muss man das gepulverte Salz mit starkem Alkohol extrahiren. Cyankalium geht in Lösung, der Verdunstungsrückstand dieser Lösung muss die Reactionen des Cyankaliums zeigen.

Das Berlinerblau (Ferriferrocyanid, Coeruleum berolinense, parisiense etc.) ist, wie schon oben beschrieben, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in den Solutionen der Oxalsäure und des weinsauren Ammoniaks löslich. Die Löslichkeit in Oxalsäure wird bei Herstellung von blauer Dinte verwerthet. Eine solche Dinte würde wegen ihres Gehaltes an Oxalsäure giftig wirken. Berlinerblau besitzt intensiv blaue Farbe. Löst man es in verdünnter Alkalilauge, so entsteht wieder Blutlaugensalz, oder eine ihm analoge Substanz.

Das Ferrocyanzink (Zincum ferrocyanatum, Zincum zooticum, Zincum cyanatum cum ferro) ist weiss, amorph, in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Auch diese Verbindung giebt mit verdünnten Mineralsäuren (und Weinsäure) in der Kälte keine Blausäure, wohl aber bei Siedetemperatur. Wenn man die Reactionen des darin vorhandenen Zinks anstellen will, muss die Verbindung durch Glühen oder durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zuvor zerstört werden.

Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanidum) krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, die nach Sehabus rhombisch, nach Kopp monoklinisch sind. Es löst sich in 2,5 Theilen Wasser von 16° und 1,3 Theilen siedenden Wassers, in Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Lösung ist anfangs braunroth, wird aber bald durch Zersetzung grünbraun. Das Salz wirkt stark oxydirend, es scheidet aus Jodkalium Jod ab. Reducirende Stoffe (Natriumamalgan, Wasserstoffsuperoxyd) verwandeln in gelbes Blutlaugensalz. Ozon, Chlor und Salpetersäure zerlegen, auch Schwefelsäure zerstört. Salzsäure und Aether scheiden die braune krystallinische, sehr leicht zersetzliche Ferridcyanwasserstoffsäure ab. Verdünnte Schwefel- (oder Wein-)säure entwickelt in der Kälte keine Blausäure. Viele Salze der schweren Metalle geben mit rothem Blutlaugensalz in Wasser unlösliche Niedersehläge; Eisenoxydsalze färben die Lösung braun, Eisenoxydulsalze fällen blauen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (Turnbull's Blau).

Nitroprussidnatrium, welches mitunter als Reagens angewendet wird, krystallisirt in rubinrothen Krystallen, ist in 2,5 Theilen kalten Wassers löslich. Die Lösung wird durch Kupferoxydsalze graugrün gefällt, durch Zinkoxydsalze blassroth, durch Eisenoxydulsalze lachsfarben, durch Eisenoxydsalze nicht gefällt. Lösliche Sulfurete (Schwefelammonium) färben sie vorübergehend schön blauviolett. Die Wirkungen dieser Verbindung sind noch nicht genügend geprüft und Vergiftung mit denselben nicht beobachtet worden.

§. 497. Ueber die Wirkungen des Rhodankaliums sind wir trotz der Arbeiten Bernard's, Pelikan's, Setschenow's u. A. immer noch nicht genügend unterrichtet. Noch neuerdings wurde z. B. wiederum behauptet, dass bei Injectionen ins Blut nur die Wirkung des Kaliums in Betracht komme. Dass eine Vergiftung bei Menschen bereits beobachtet worden, ist unwahrscheinlich. In der Deutung eines von Taylor citirten Falles stimme ich Husemann [1]), der denselben für Vergiftung mit gasförmiger Blausäure erklärt, bei.

In der letzten Zeit ist eine nicht tödtlich endende Vergiftung mit Quecksilberrhodanür zur Beobachtung gekommen. Die Symptome derselben entsprechen denjenigen, wie sie bei Intoxication mit starkwirkenden Quecksilberpräparaten (Sublimat etc.) beobachtet worden, so dass als der wesentliche Bestandtheil dieser Verbindung das Quecksilber aufgefasst

[1]) A. a. O. p. 227.

werden darf. Es ist dies wichtig, da bekanntlich neuerdings die bezeichnete Rhodanverbindung als Bestandtheil eines sehr gefährlichen Spielzeuges (Pharaoschlangen) in die Hände des Publikums gelangt ist. In den beim Abbrennen dieser Pharaoschlangen sich entwickelnden Dämpfen ist als hauptsächlich schädlicher Bestandtheil ebenfalls das Quecksilber zu bezeichnen.

§. 498. Käme einmal ein Fall zur Untersuchung, in dem Vergiftung mit Rhodankalium oder einer anderen löslichen Rhodanverbindung vermuthet wird, so würde man wohl am besten das Object mit Wasser ausziehen, den colirten Auszug mit Salzsäure ansäuern und mit Eisenchloridlösung versetzen. Es müsste nun die so charakteristische blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten. Rhodanquecksilber braucht nur berücksichtigt zu werden, falls man vorher schon Quecksilber aufgefunden.

§. 499. Das reine Rhodankalium ist farblos krystallinisch, in kaltem Wasser, auch in siedendem Alkohol leicht löslich. Nach dem Schmelzen in der Wärme wird es mit steigender Hitze braun, grün, endlich indigblau, beim Erkalten wieder farblos. Die wässrige Lösung lässt sich nicht lange unzersetzt aufbewahren; Salzsäure macht wohl anfangs farblose Rhodanwasserstoffsäure frei, bald aber wird durch einen Uebersehuss derselben das Product zu gelbem, in Wasser schwer löslichem Persulfocyan (Xanthanwasserstoff oder Uebersehwefelblausäure) zerlegt. Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung orange Pseudosehwefelcyan ab, das in Wasser unlöslich, in concentrirter Sehwefelsäure löslich ist.

Das Rhodanammonium, welches in der Photographie benutzt wird, ist ebenfalls farblos, es krystallisirt in säulenförmigen Krystallen. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht. In den meisten Reactionen stimmt es mit dem Rhodankalium überein.

Das Quecksilberrhodanür ist farblos krystallinisch. In kaltem Wasser löst es sich sehr sehwer, leichter in kochendem; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten. In den Lösungen von Rhodankalium und Rhodanammonium ist es leicht löslich. Trocken erhitzt, verbrennt es unter äusserst starkem Aufblähen.

§. 500. Das Rhodanallyl (ätherische Senföl) könnte hier ebenfalls noch genannt werden, wenn dasselbe auch bisher noch nicht zu Vergiftungen bei Menschen Anlass gegeben. Nach Versuchen, die Mitscherlich an Kaninchen angestellt hat, wären übrigens schon grössere Mengen dieser Substanz nothwendig, um tödtliche Vergiftungen zu veranlassen. Im Falle derartiger Vergiftung wird man am Athem, auch an etwa gelassenem Harn, den charakteristischen Geruch des Oeles erwarten dürfen. Auch nach dem Tode wird Magen- und Darminhalt denselben sicherlich darbieten, und daraus dürfte zunächst schon auf eine Vergiftung mit diesem Stoff geschlossen werden. Mitscherlich fand bei Kaninchen, die mit Senföl vergiftet worden, Magen und Darm wenig entzündet, aber mit milchweisser Schicht abgestossenen Epithels überkleidet; Nieren und Blase waren nicht entzündet. Doch ist zu bemerken, dass hier der Tod schon nach kurzer Zeit erfolgte. Vielleicht, dass erst bei langsamerem Verlaufe die Entzündungserscheinungen schärfer ausgeprägt auftreten. Wie beim Cantharidin, so behalten auch bei einer Vergiftung mit Senföl die Muskeln noch längere Zeit ihre Reizbarkeit.

§. 501. Das Senföl würde durch Destillation unter Beobachtung der

bei den ätherischen Oelen besprochenen Cautelen (§. 275) aus dem Objecte der Untersuchung abzuscheiden sein. Dem mit übergegangenen Wasser entzieht man dasselbe durch Aether.

§. 502. Es ist farblos, bräunt sich aber allmählig an der Luft. In Wasser sinkt es unter, löst sich in demselben indessen sehr schwer. Alkohol und Aether lösen es. Es siedet bei 148°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Der eigenthümlich riechende Dampf reizt stark zu Thränen und erregt Niesen. Das Oel auf die Haut gebracht, zieht Blasen. Kalilauge zersetzt zu Sinapolin, Schwefelmetall und kohlensaurem Kali.

Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) und Fluorsilicium.

§. 503. Mit ersterer, äusserst ätzenden Substanz, die bekanntlich hie und da zum Anätzen des Glases benutzt worden, sind wohl einige Vergiftungen vorgekommen, indessen bisher nur durch unvorsichtige Inhalationen ihrer Dämpfe. Wenn sie hier durch die stark iritirende Wirkung auf die Schleimhäute selbst den Tod herbeiführen kann, so wird doch der chemische Nachweis der geschehenen Vergiftung an den betreffenden Stellen unmöglich sein, namentlich weil ein Mittel, um geringe Mengen von Flusssäure bei gleichzeitiger Gegenwart fremder Stoffe nachzuweisen, fehlt. Sollte einmal die wässrige Lösung dem Chemiker vorgelegt werden, so wird er diese schon daran erkennen können, dass dieselbe, selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, Glas ätzt.

§. 504. Der Dampf des Fluorsiliciums und die concentrirte wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure könnten ebenfalls einmal zu Vergiftungen Anlass bieten. Beide dürften dort, wo sie in concentrirtem Zustande wirken, ähnliche Symptome veranlassen, wie Schwefelsäure. Das für gewöhnlich farblos gasförmige Fluorsilicium bildet an der Luft Nebel. Es zerfällt mit Wasser zu stark sauer reagirender Kieselfluorwasserstoffsäure und sich abscheidender gelatinöser Kieselsäure. Die wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist durch den gallertartigen Niederschlag, den sie in den Lösungen von Kalisalzen und den farblos krystallinischen Niederschlag, den sie in Barytsalzlösungen hervorbringt, charakterisirt.

Stickoxyd,

§. 505. und die durch Oxydation desselben an der Luft entstehende Untersalpetersäure haben ebenfalls, unvorsichtig eingeathmet, hier und da Anlass zu Vergiftungen, selbst mit lethalem Ausgang gegeben. Die bisher vorgekommenen Fälle sind wenig genügend beschrieben. Auch hier handelt es sich vorzugsweise zunächst um Wirkungen auf die Respirationsorgane: Husten, Stickanfälle mit und ohne Auswurf. Letzterer ist mitunter von gelber Farbe beobachtet; vielleicht, dass man in ihm bei chemischer Untersuchung eine Oxydationsstufe des Stickstoffs (Salpetersäure) darthun

könnte. Die gelben Fäces, die in einzelnen Fällen bei derartigen Intoxicationen beobachtet worden sind, werden vorläufig wohl eher dadurch gedeutet werden können, dass man eine Leberaffection voraussetzt, als durch die Annahme, dass Xanthoproteinsäure diese Färbung hervorgebracht habe. Das Stickoxyd ist an sich farblos; wenn es an die Luft kommt, wird es sogleich roth, weil es sich in Untersalpetersäure umwandelt. Letztere ist irrespirabel, sie röthet feuchtes Lackmus und bläuet Jodkaliumkleisterpapier.

Den genannten Körpern ähnlich würde die Chloruntersalpetersäure und verwandte Verbindungen wirken, die sich bei Behandlung von oxydirbaren Stoffen mit Königswasser entwickeln.

Kohlensäure und Kohlenoxyd.

§. 506. Diese beiden, für gewöhnlich gasförmigen Substanzen bewirken bekanntlich nur dort ernsthafte Intoxicationen, wo sie in reichlicherer Menge eingeathmet werden. In Bezug auf die Symptome derartiger Vergiftungen verweise ich auf die neueren toxicologischen Werke, namentlich auf Eulenberg's „Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen“ [1]). Wir haben hier nur folgende Fragen zu erörtern:

1. Lässt sich bei Vergiftungen mit Kohlensäure und Kohlenoxyd das Gift nach dem Tode im Körper darthun.

2. Wie kann in einem Luftgemenge Beimengung solcher Quantitäten von diesen beiden Substanzen, dass dieselben nachtheilige Wirkungen ausüben können, nachgewiesen werden.

Wir wollen auf diese beiden Fragen für jede der genannten Substanzen besonders antworten.

§. 507. Kohlensäure kommt in geringen Mengen bekanntlich als normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft vor. Die Menge, in welcher sie sich in dieser findet, beträgt bis gegen 0,04 Volumprocent. Reichlichere Mengen von Kohlensäure finden sich in solchen Localitäten, in denen sie bei mangelhaftem Luftwechsel, sei es durch den thierischen oder pflanzlichen Stoffwechsel (Keimen des Getreide — Malzfabrication etc.), sei es durch Gährungsprocesse (alkoholische Gährung etc.), durch Verbrennung organischer Stoffe (Kohlendunst, bei dem aber auch die Beimengung von Kohlenoxyd und Cyan zu beachten ist), durch vulcanische Thätigkeit (Hundsgrotte etc.), oder durch Abdunstung aus damit beladenen Wässern (Säuerlinge — Kohlensäuregehalt in Brunnenschachten etc.) frei wird. Die Menge der Kohlensäure, welche sich unter solchen Umständen in einem Raume ansammeln kann, ist natürlich davon abhängig, wie weit ein Wechsel der Luft möglich ist. In schlecht ventilirten Schulen etc. hat Pettenkofer den Kohlensäuregehalt auf 0,72 % steigen sehen; in Kasernen will man sogar hier und da Steigerung bis zu 1 % gefunden haben. In völlig ab-

[1]) Braunschweig, Vieweg, 1865.

geschlossenen Räumen beobachtete man, dass durch den Athmungsprocess der Gehalt an Kohlensäure bis zu 10 % gesteigert werden könne. In Räumen, in denen organische Stoffe verbrennen, wird sich die Kohlensäure bis zu 10—12 % anhäufen können. Ueber diesen Gehalt hinaus ist das Weiterbrennen gehindert. Bekanntlich senkt man, um sich zu überzeugen, ob in Gruben, Brunnenschächten etc. die Luft kohlensäurereich ist, eine brennende Kerze in dieselben. Man kann annehmen, dass, falls letztere erlischt, mindestens der angegebene Gehalt an Kohlensäure erreicht worden.

Es wird behauptet, dass eine Beimengung von 1 % Kohlensäure zur atmosphärischen Luft beim Menschen bereits Unbehagen bewirkt und dass durch längeres Einathmen einer solchen Luft chronische Vergiftungen stattfinden mögen. Als äusserste Grenze, bis zu der das Leben eines Menschen noch nicht sogleich gefährdet wird, können wir wohl mit Liebig einen Kohlensäuregehalt von 10 % bezeichnen. Der Nachtheil eines kohlensäurereichen Luftgemenges besteht darin, dass mit demselben nicht allein dem für gewöhnlich nicht mit Kohlensäure gesättigten Blute beträchtliche Mengen von dieser Substanz zugeführt werden, sondern dass auch die Abgabe der im Blute gebildeten Kohlensäure gehindert ist. Es wird in einer solchen Atmosphäre demnach mehr oder minder schnell eine Ueberladung des Blutes mit Kohlensäure statthaben, die unfehlbar für den Organismus schädlich ist, sei es insofern, als die Kohlensäure unter diesen Umständen eine tödtliche Narkose hervorzubringen vermag, sei es, dass, wie Bernard u. A. meinen, ein Uebertritt der zur Fortsetzung der Verbrennungsprocesse nöthigen Sauerstoffmenge gehindert werde und eine Art Erstickung eintritt. Die Gesammtmenge der im Blute von Menschen unter normalen Bedingungen vorkommenden Kohlensäure beträgt gegen 30 Vol. %.

§. 508. Der Gerichtschemiker würde allerdings den Beweis liefern können, dass im Blute einer an acuter Kohlensäurevergiftung verschiedenen Person der angegebene Procentgehalt an Kohlensäure bedeutend überschritten ist; es ist indessen a priori zu fragen, in wie weit dieses Resultat für die Diagnose der Vergiftung ausgenutzt werden kann. Zunächst kann einem solchen Resultate nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn die Untersuchung sogleich nach dem Tode vorgenommen wird, da nur dann Sicherheit dafür vorhanden, dass nicht die Beschaffenheit des Blutes und das quantitative Verhältniss seiner gasförmigen Bestandtheile Aenderungen erlitten habe. Sodann ist zu beachten, dass auch unter anderen Bedingungen eine abnorme Steigerung der im Blute vorhandenen Kohlensäuremenge eintreten kann (Erstickungstod etc.). Endlich müssen wir überhaupt zugestehen, dass wir bisher zu wenig über die gasförmigen Bestandtheile des Blutes wissen, um sie zu einer solchen Diagnose auszunutzen. Die Frage, wie weit Altersverschiedenheiten Schwankungen des Kohlensäuregehaltes bedingen können, wie weit innerhalb verschiedener Gefässbezirke desselben Individuums derartige Schwankungen möglich sind, sind noch nicht genügend erörtert. Ich halte aus diesen Gründen die Bestimmung der im Blute vorhandenen Kohlensäure bei vermutheter Vergiftung mit diesem Agens nicht

für erforderlich. Ebensowenig halte ich es für nöthig, hier auf eine Besprechung derjenigen Methoden, welche man zu solchen Bestimmungen benutzt, einzugehen. Diejenigen, welche sich über den Gegenstand belehren wollen, verweise ich auf Mittheilungen Setschenow's, Schöffer's und Sczelkow's, die sich in den Sitzungsberichten der Wiener Academie, B. 36, 41 und 45 befinden, ferner Nawrocki's in der Zeitschr. für anal. Chem., B. 2, pag. 117.

Auch die anderweitigen Veränderungen, welche das Blut, oder vielmehr gewisse Bestandtheile desselben, bei Intoxication mit Kohlensäure erfahren, sind nicht so charakteristisch, dass dieselben unzweifelhaft die geschehene Vergiftung darthun könnten. Es gilt dies namentlich von den Veränderungen des Hämatins, welche eine eigenthümliche, dem Roth des Klatschrosensyrup nicht unähnliche Färbung des Blutes bedingen [1]).

§. 509. Die zur quantitativen Bestimmung der in einem Luftgemenge vorhandenen Kohlensäure disponiblen Hülfsmittel müssen wir als befriedigend bezeichnen.

Die Kohlensäure ist eine farblose Gasart von stechend-säuerlichem Geruch und Geschmack, bei stärkerem Druck oder sehr niedriger Temperatur wird sie zu farbloser Flüssigkeit condensirt, deren Spannkraft bei $-20^0 = 23{,}65$ Athm. beträgt. Bei weiterer Temperaturerniedrigung, oder unter Einfluss stärkeren Druckes wird Kohlensäure, fest, weiss, schneeartig; der Schmelzpunkt dieser festen Säure liegt nach Faraday bei -65^0. Das sp. Gewicht der gasförmigen Kohlensäure ist (bei 0^0 und 760 Mm. Druck) $= 1{,}529$, der Ausdehnungscoefficient ist, nach Magnus, $= 0{,}369087$ (nach Regnault bei constantem Druck $= 0{,}371$). In Wasser ist sie löslich (bei $13^0{,}8$ und gewöhnlichem Druck löst ein Liter Wasser 1,0652 Liter Kohlensäure, d. h. annähernd 2 Gramm. Die Löslichkeit steigt bis zu einer gewissen Grenze proportional dem Drucke, so dass bei 4 Atmosphären Druck ebenfalls gegen 1,06 Liter aufgenommen werden, welche jetzt aber gegen 8 Gramm wiegen). Für Alkohol ist die Löslichkeit der Kohlensäure grösser, als für Wasser (etwa 3mal so gross). Die Lösungen der Kohlensäure färben blaues Lackmuspapier vorübergehend röthlich. Kohlensäure in Alkalilaugen oder durch Kalk- oder Barytwasser geleitet, wird von denselben absorbirt. Die weissen Niederschläge, welche in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft entstehen, können zur qualitativen Nachweisung der Säure dienen. Doch muss Kalkwasser etc. im Ueberschusse angewendet werden. Auch die löslichen Salze der Kohlensäure veranlassen in Kalk- und Barytwasser weisse Niederschläge.

§. 510. Will man mit einem verdächtigen Luftgemenge einen vorläufigen Versuch auf grössere Mengen Kohlensäure (mindestens 15—20 %) anstellen, so kann man einen graduirten Glascylinder mit der betreffenden Luftart füllen, dann, nachdem die Oeffnung desselben durch Quecksilber gesperrt worden, mittelst einer gebogenen Pipette einige CC. Kalilauge (1 : 2) in den Cylinder aufsteigen lassen und nach etwa einviertelstündigem Aufbewahren, nachdem man häufiger vorsichtig die Flüssigkeit im Cylinder geschüttelt hat, die Volumabnahme des Luftgemisches, welche annähernd der absorbirten Kohlensäure entspricht, ablesen. Genaue quantitative Be-

[1]) Vergl. Heidenheim im Arch. f. physiol. Heilkunde, B. 1, p. 250.

stimmung der Kohlensäure in Luftgemengen [1]) kann in der Art ausgeführt werden, dass man ein gemessenes Quantum der zu untersuchenden Luft durch vorher gewogene Apparate hindurch leitet, von denen ein Theil dazu bestimmt ist, zunächst der zu untersuchenden Luft den Wasserdampf zu entziehen (mit Schwefelsäure getrockneter Bimsstein, Chlorcalcium), während andere (mit Kalihydrat, gekörntem Natronkalk, oder am besten mit Bimssteinstücken, die mit concentrirter Kalilauge befeuchtet und dann wieder scharf ausgetrocknet worden, gefüllt) für Aufnahme der vorhandenen Kohlensäure berechnet sind [2]). Die Ausführung des Versuches macht keine Schwierigkeiten. Man saugt die Luft mittelst eines Aspirators, bei dem aus der Quantität des abgeflossenen Wassers oder Quecksilbers die Menge des untersuchten Luftgemisches berechnet wird, langsam durch drei luftdicht mit einander verbundene U-förmige Röhren, die mittlere muss vorher genau gewogen worden sein. Sie enthält die zur Absorption der Kohlensäure bestimmte Substanz. Die erste ist zur Aufnahme der in der Luft vorhandenen Feuchtigkeit bestimmt (mit Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetztem Bimsstein gefüllt), die letzte ebenso vorgerichtete, die mit dem Aspirator verbunden ist, soll die aus diesem abdunstende Feuchtigkeit zurückhalten. An das erste der U-Röhren ist ein trockenes Glasrohr befestigt, welches bis in den Raum reicht, dessen Luft geprüft werden soll. Ist der Aspirator mit Wasser beschickt, so ist es gut, über das letztere eine dünne Oelschicht auszubreiten. Nachdem 10—20 Liter Wasser aus dem Aspirator abgeflossen (was nicht schneller als in etwa 2—5 Stunden vollendet sein darf), unterbricht man das Durchleiten und wägt die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmte Röhre.

Soll das so gefundene Resultat verwerthet werden, so muss man selbstverständlich das gefundene Gewicht Kohlensäure auf Raumtheile berechnen und zwar mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes, welche während des Versuches beobachtet worden. 1 Gramm Kohlensäure

---

[1]) Ich habe hier nur Gemenge von Kohlensäure mit atmosphärischer Luft im Auge, oder doch solche Gemenge, in denen nicht zugleich noch andere Substanzen sind, welche durch die sogleich zu bezeichneten Absorptionsmittel gebunden werden (Schwefelwasserstoff, Chlor etc.).

[2]) Die zur Entfernung der Feuchtigkeit bestimmten U-Röhren müssen mindestens einen Fuss hoch sein, so dass die Luft eine etwa 2 Fuss lange Schicht des mit Schwefelsäure getränkten Bimssteins oder Chlorcalciums zu passiren hat. Das zur Aufnahme der Kohlensäure dienende U-Röhrchen kann etwas kleiner sein, jedoch muss so das Luftgemenge doch auch mindestens durch eine 1 Fuss lange Schicht des Absorptionsmittels hindurchgehen. Der wie oben beschrieben vorbereitete Bimsstein ist aus doppelten Gründen zur Beschickung dieses Röhrchens geeignet. Einmal, weil er sehr schnell und vollständig die Kohlensäure absorbirt, dann, weil er das Gewicht des Röhrchens verhältnissmässig weniger vermehrt, als z. B. Kalistückchen. Die zu solchen Absorptionsversuchen bestimmten Bimssteinstücken müssen möglichst gleichmässig gross sein (etwa linsengross) und frei von feinem Pulver. Man muss sich durch Saugen überzeugen, dass der Durchgang der Luft nirgends gehemmt ist.

hat bei 0° und 760 Mm. Barometerstand ein Volum von 505,26 CC.[1]. Mit Zuhülfenahme der Formel

$$V = v \cdot \frac{760\ (1 + 0{,}00369 \cdot t)}{b}$$

in der v das Volum der gefundenen Kohlensäuremenge für 0° und 760 Mm., t die während des Versuchs beobachtete Temperatur, und b den Barometerstand bedeutet, wird man die angedeutete Absicht erreichen. Sind grössere Mengen von Kohlensäure gefunden, so kann man ohne Schaden die Correctionen für den Wasserdampf unterlassen, sollte nur geringe Abweichung von dem Gehalt der atmosphärischen Luft beobachtet worden sein, oder wollte man ein möglichst genaues Resultat erzielen, so würde allerdings auf die ursprünglich in der Luft gewesene Feuchtigkeit und das im Aspirator der Luft mitgetheilte Quantum bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen sein. In diesem Falle wäre es allerdings vorzuziehen, einen Quecksilberaspirator anzuwenden.

Die eudiometrische Bestimmung der Kohlensäure hat namentlich durch Bunsen Aufnahme gefunden. Bei derselben wird in einem über Quecksilber abgesperrten Quantum der zu untersuchenden Luft nach vorheriger Beseitigung der Feuchtigkeit durch Chlorcalcium die Kohlensäure durch Aetzkali absorbirt und ihre Menge nach Anbringung der für Barometerstand und Temperatur nöthigen Correctur direct aus der Volumabnahme berechnet. Diesen Weg wird man augenblicklich namentlich dann mit Vortheil einschlagen, wenn die kohlensäurereichen Luftgemische solcher Localitäten, die für den Experimentator nicht oder schwer zugänglich sind (Erdgruben, Kellerräume etc.) untersucht werden sollen. Ich verweise in Betreff der Einzelheiten dieser Methode, namentlich auch der Anleitung zum Einsammeln des betreffenden Luftgemisches auf die „gasometrischen Methoden“ Bunsen's[2]).

Neuerdings hat Pettenkofer ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume gegeben, welches wegen der Leichtigkeit der Ausführung und wegen der Leichtigkeit, mit der die dazu nöthigen Apparate zu beschaffen sind, hier besonders empfohlen werden kann.

Pettenkofer lässt eine trockene Flasche von bekannter Capacität (etwa 5—6 Liter) mit dem zu untersuchenden Luftgemenge füllen und später die Kohlensäure durch Schütteln mit einem genau gemessenen Volum Barytwasser von bekannter Concentration fortnehmen. Durch Rücktitriren des ungesättigt gebliebenen Aetzbaryts mittelst Oxalsäure findet man leicht die Menge von Kohlensäure, welche in der in Untersuchung gezogenen Luft vorhanden gewesen. Das Füllen der Flasche mit dem fraglichen Luftgemenge geschieht so, dass man an Ort und Stelle längere Zeit (mindestens 5 Minuten) mittelst eines Blasebalges, dessen Spitze durch ein bis auf den

[1]) D. h. in Dorpat. In Paris beträgt dasselbe 505,71 CC., in Berlin 505,52 CC.

[2]) Braunschweig, Vieweg, 1857.

Boden der Flasche reichendes Glasrohr verlängert ist, Luft in dieselbe bläst. Man trägt zugleich Sorge, dass neben dem in die Flasche führenden Glasrohre ein Raum frei bleibt, durch den die in der Flasche befindliche Luft ausgetrieben wird. Wenn man sicher ist, dass alle vorher vorhanden gewesene Luft durch das zu untersuchende Luftgemenge deplacirt worden, bringt man, je nachdem man mehr oder weniger Kohlensäure erwarten kann, 15—50 CC. der titrirten Barytlösung in die Flasche, verschliesst mit einer Kautschukkappe und schüttelt längere Zeit anhaltend. Es wird dann später in einem gemessenen Volum des durch Abstehen geklärten Barytwassers der noch vorhandene Aetzbaryt bestimmt. Die zu diesem Zwecke angewendete Barytlösung darf nicht zu concentrirt sein. Man stellt dieselbe in der Regel so, dass je 1 CC. derselben, einem CC. der Normaloxalsäurelösung correspondirt. Letztere enthält im Liter 2,8636 Gramm reine Oxalsäure, jeder CC. entspricht dann 1 Milligr. Kohlensäure. Hätte man also z. B. bei einem Versuche 15 CC. Barytlösung in die 5 Liter fassende Flasche gebracht, hätte man dann zum Rücktitriren von 10 CC. des wieder geklärten Barytwassers 2 CC. der Oxalsäurelösung, d. h. für die ganze Menge des ersteren 3 CC. verbraucht, so würde die in der Flasche gewesene Kohlensäure 12 CC. der Oxalsäurelösung entsprechen, d. h. die Flasche oder die 5 Liter in ihr gewesene Luft hätten 12 Milligr. Kohlensäure enthalten. Als Index beim Titriren der Barytlösung dient Curcumapapier, auf das man nach jedesmaligem Zusatz von Oxalsäurelösung einen Tropfen der Flüssigkeit bringt. Man lässt so lange von der Säure zutreten, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit an der betroffenen Stelle des Papieres keinen bräunlichen Rand mehr entstehen lässt[1]). Auch bei Verwerthung dieses Resultates muss natürlich die Temperatur und der Barometerstand, welche während des Versuches herrschten, berücksichtigt werden, wofür die nöthigen Daten bereits früher gegeben worden.

§. **511.** Kohlenoxyd ist als eins der wichtigsten Producte der unvollständigen Verbrennung der Kohle oder des in organischen Substanzen vorhandenen Kohlenstoffes zu nennen (Bestandtheil des sogenannten Kohlendunstes, der Hochöfengase und der bei anderen metallurgischen Processen sich entwickelnden Gasarten, des Leuchtgases etc.). Es hat sich bisher

[1]) Das Curcumapapier wird aus schwedischem Filtrirpapier mit Curcumatinctur dargestellt. Letztere muss mit säurefreiem Weingeist bereitet sein. — Die Oxalsäurelösung wird in kleinen Flaschen (von etwa 100 CC. Capacität) und im Dunklen aufbewahrt; im Lichte zersetzen sich so verdünnte Oxalsäurelösungen allmählig. Das Barytwasser, dessen Titre nach der Oxalsäurelösung gestellt wird, muss aus möglichst reinem Aetzbaryt, der namentlich keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten darf, hergestellt werden. 1 Liter der Barytlösung enthält annähernd 7 Gramm Barythydrat. Für kohlensäurereiche Gemenge kann man eine etwas concentrirtere Lösung anwenden, so dass 30 CC. derselben 90 Milligr. Kohlensäure correspondiren. Die Barytlösungen bewahrt man in Flaschen auf, aus denen sie mit Saugpipetten aus einem Heberohre mit Quetschhahn ausgezogen werden können, während die eintretende Luft durch mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein streicht.

nicht als constanter Bestandtheil der atmosphärischen Luft darthun lassen, was aber möglicherweise daraus zu erklären ist, dass unsere chemischen Hilfsmittel für Nachweisung geringer Mengen dieser Gasart bisher sehr ungenügend waren.

Auch das Kohlenoxyd muss als ein Gift bezeichnet werden, welches besonders leicht von den Lungen aus in den Körper aufgenommen wird und vom Blute aus wirkt [1]). Thatsache ist, dass die Blutkörperchen Kohlenoxyd zu binden vermögen und dass Kohlenoxyd aus dem Blute ein dem seinigen gleiches Volum Sauerstoff frei macht [2]). Wenn demnach als eine der Todesursachen bei Kohlenoxydvergiftung die Entsauerstoffung des Blutes bezeichnet werden muss, so kann die damit zusammenhängende Störung in der Verbrennung dennoch nicht als alleinige Todesursache aufgefasst werden (Vergl. hierüber Klebs a. a. O.). Wenigstens ein Theil des Kohlenoxydes hält sich im Blute damit vergifteter Thiere mehrere Tage unzersetzt.

§. 512. Beim Durchleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft durch ein derartiges Blut will Eulenberg einen (jedenfalls nur kleinen) Theil des Kohlenoxydes wiederum in Freiheit setzen. Als er das Gas längere Zeit durch eine verdünnte Lösung von Palladiumchlorür geleitet hatte [3]), hatte sich in dieser ein reichlich sammetartig schwarzer Niederschlag gebildet, wie er beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Palladiumlösung auch sonst entsteht. Kühne [4]) bestreitet diese Angabe Eulenberg's. Jedenfalls ist dieselbe mit der bereits früher bekannt gewesenen Fähigkeit des Kohlenoxydes, gerade Sauerstoff aus dem Blute zu deplaciren, kaum zu vereinigen.

Das Blut mit Kohlenoxyd Vergifteter zeichnet sich durch hellrothe, mitunter fast rosa Farbe aus. Am Schaume des mit Kohlenoxyd behandelten Ochsenblutes beobachtete Hoppe-Seyler einen violetten, Eulenberg einen mehr zinnoberrothen Farbenton. Das Kohlenoxydblut soll länger seine rothe Farbe bewahren, als das Blut mit Blausäure Vergifteter, welches sonst allerdings dem ersteren nicht unähnlich ist. Stark verdünntes Kohlenoxydblut zeigt, im Spektralapparat untersucht, 2 Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des sauerstoffhaltigen Blutes entsprechen. Auf Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelammonium schwinden diese Streifen selbst

[1]) Da Kohlenoxyd im Wasser schwer löslich ist, hat man sein Verhalten im Darmtractus noch nicht so genügend studiren können, wie z. B. das des Schwefelwasserstoffes, der Kohlensäure etc.

[2]) Ueber das Verhalten des Kohlenoxydes gegen Blut ist einzusehen Claude Bernard „Lecons sur les effets des subst. toxiques etc." Paris, 1857, p. 174; ferner Lothar Meyer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rat. Med. 1858, und Nawrocki in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., B. 1., p. 117. — Ueber die Symptome der Kohlenoxydvergift. vide Klebs im Arch. f. path. Anat., B. 32, p. 451.

[3]) Die Concentration ist nicht genau angegeben. Die Lösung soll die Farbe alten Rheinweins besessen haben.

[4]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 244; auch die Erwiderung Eulenberg's in d. Berliner klin. Wochenschr., 1866, Nr. 22.

innerhalb einiger Tage nicht[1]), während gewöhnliches Blut schon nach einigen Minuten nur noch einen Streifen erkennen lässt, der zwischen die Stellen fällt, welche die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten. Die Lage dieser Streifen geht aus Folgendem hervor. Die Scala des Spectroskops ward bei einem von Hoppe-Seyler beschriebenen Versuche so eingestellt, dass Linie C des Sonnenspectrums mit 61, D mit 80, E mit 106, b mit 111, F mit 130,5, G ungefähr mit 179—180 zusammenfielen. Lufthaltiges Blut, mit Wasser verdünnt, zeigte einen Absorptionsstreif von 81—87 gehend, einen zweiten von 91—106. Das Spectrum war sichtbar bis 148. Nach Zusatz von Schwefelammonium war der Absorptionsstreif von 82—97 vorhanden und Schattirung von 77—82, sowie von 97 bis 99. Das Spectrum war hell bis gegen 155. Kohlenoxydblut zeigte die Streifen von 82—90 und von 95—106. Es war hell bis 160. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht war bei allen Versuchen gleich 1 Cm. Nach Eulenberg bleibt das optische Verhalten des Kohlenoxydblutes nachweisbar, auch wenn dasselbe ausgetrocknet und später (nach Wochen) wieder aufgeweicht wird.

Beim Aufkochen giebt Kohlenoxydblut ein ziegelrothes, gewöhnliches Blut ein graubraunes Coagulum. Defibrinirtes Kohlenoxydblut mit doppeltem Volum Aetznatronlauge von 1,3 sp. Gew. versetzt, giebt eine rothe geronnene Masse, in dünnen Schichten mennig- bis zinnoberroth. Gewöhnliches Blut liefert schwarze schleimige Masse, die in dünnen Schichten grünbraun gefärbt ist. Letztere Mischung des Kohlenoxydblutes wird, nach Eulenberg, auf Zusatz von Chlorcalcium carminroth[2]) (Mischung aus gewöhnlichem Blute, auch aus dem Blute von mit Blausäure vergifteten Thieren schmutzigbraun); Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorblei und Zinnchlorür färben die Mischung des Kohlenoxydblutes mit Natronlauge hellroth (die des reinen Blutes dunkelroth), Sublimat pfirsichroth (die des gewöhnlichen Blutes schmutzigroth).

§. 513. Die bereits oben besprochene Reaction des Kohlenoxydes auf Palladiumchlorürlösung könnte auch benutzt werden, dasselbe in Luftgemengen nachzuweisen. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bringen einen solchen Niederschlag nicht hervor. Ammoniak und Schwefelwasserstoff würden allerdings in der Palladiumchlorürlösung ebenfalls einen schwarzen Niederschlag entstehen lassen, doch kann man, wenn das Experiment wiederholt werden soll, das Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure, den Schwefelwasserstoff durch Bleizuckerlösung vorher beseitigen. Wasserstoff reducirt zwar

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3., p. 432 u. 439, sowie die früheren Mitth. Hoppe's über das Verhalten des Blutfarbstoffes in Virchow's Arch. für path. Anat., B. 23 u. 29, endlich Stockes im Phil. Mag. 1864, p. 391.

[2]) Am besten 1 Vol. Kohlenoxydblut, 2 Vol. der Natronlösung (von 1,3) und 2½ Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 3). Alle die angezeigten Reactionen, die Eulenberg zuerst beschrieben hat, sind, soviel ich weiss, bisher noch nicht mit Menschenblut angestellt.

ebenfalls bei längerem Durchleiten die Palladiumchlorürlösung, aber die Wirkung ist weit langsamer, als beim Kohlenoxyde.

Man saugt das fragliche Luftgemenge, am besten mittelst eines Aspirators, langsam durch die in einer Kochflasche befindliche Palladiumchlorürlösung, nachdem man, falls Anwesenheit von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zu befürchten wäre, vorher durch ähnliche, resp mit Bleizuckerlösung und mit verdünnter Schwefelsäure versehene Fläschchen hindurchstreichen liess. Ich habe hier nur zu bemerken, dass einzelne Kohlenwasserstoffe, wie sie im Leuchtgase vorkommen, ebenfalls die Palladiumlösung reduciren, dass also diese Probe nur dann zulässig ist, wenn sie abwesend sind.

§. 514. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, incoercibles Gas von 0,969 sp. Gew. Es brennt mit blauer Flamme; in Gemenge mit Sauerstoff detonirt es beim Entzünden, indem Kohlensäure entsteht. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 3,287 Vol.; ebensoviel Alkohol 20,443 Vol. Kohlenoxyd. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniak absorbirt reichliche Mengen, indem eine leicht zersetzliche krystallinische Verbindung abgeschieden wird. Der chemische Wirkungswerth des Kohlenoxydes gegen Palladiumchlorür ist noch nicht festgestellt, wir können desshalb das gefundene Resultat nicht zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxydes benutzen.

§. 515. Um Kohlenoxyd in Luftgemengen quantitativ zu bestimmen, hat man in über Quecksilber abgesperrten Quantitäten derselben, denen man vorher durch pyrogallussaures Kali den Sauerstoff entzogen hatte, Kugeln aus papier maché gebracht, welche mit Kupferchlorürlösung getränkt waren und aus der Volumabnahme das Kohlenoxyd berechnet. Weit besser ist es, in einem solchen abgeschlossenen Gasgemenge das Kohlenoxyd in Kohlensäure umzuwandeln, was durch Verpuffen nach Zuleiten von Sauerstoff und Knallgas geschieht. Ich verweise auch hier auf Bunsen's „gasometr. Methoden".

Schwefelwasserstoff.

§. 516. Schwefelwasserstoff kann hier ebenfalls als eine Substanz genannt werden, die einmal in reichlicheren Mengen der atmosphärischen Luft beigemengt sein kann und die dann, eingeathmet, auf Menschen und Thiere höchst nachtheilig wirkt. In Betreff des Vorkommens braucht hier nur an den Schwefelwasserstoffgehalt der bei Fäulniss organischer Stoffe entstehenden Gase, der von Thieren exhalirten Luftarten und der bei manchen technischen Processen auftretenden Producte hingewiesen zu werden (Schwefelwasserstoff im rohen Leuchtgase etc.).

§. 517. Auch bei Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff scheint eine besondere Reaction auf das Blut ausgeübt zu werden. Man findet das letztere nach dem Tode meist tief dunkelroth bis schwarzblau gefärbt, die Blutkörperchen eckig zerrissen. Beim Verdünnen mit reichlichen Mengen Wasser (50—75 Theilen) wird ein solches Blut schwarzgrün. Auch die Farbe mancher Organe mit Schwefelwasserstoff Vergifteter ist dunkler, als

gewöhnlich (Hirn, Lunge, Leber). Bei spektroskopischer Prüfung des am besten mit 60—80 Theilen Wasser verdünnten Schwefelwasserstoffblutes [1]) sah Eulenberg neben den beiden gewöhnlichen Absorptionsstreifen des Hämatins einen dritten zwischen C und D gelegenen, der wahrscheinlich dem unter Einfluss von Schwefelammonium entstehenden Streifen entspricht. Auch sah er bei Verdünnen des Schwefelwasserstoffblutes mit Wasser die gewöhnlichen Absorptionsstreifen des Hämatins schneller verschwinden, als wenn gewöhnliches Blut gewonnen war. Es muss weiter untersucht werden, wieweit diese Beobachtungen bei der Diagnose einer Schwefelwasserstoffvergiftung ausgenutzt werden könnte.

§. 518. Ein directer Nachweis des im Blute vorhandenen Schwefelwasserstoffes könnte nur unmittelbar nach dem Tode versucht werden, weil später keine genügende Sicherheit vorhanden, dass nicht durch eingetretene Fäulniss Schwefelwasserstoff gebildet worden. Man könnte sich bemühen, das Gift aus dem Blute etwa durch eingeleiteten Stickstoff zu deplaciren und das Gas durch eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von arseniger Säure, oder durch die Lösung eines Cadmiumsalzes absorbiren. In beiden Fällen müssten gelbe Niederschläge entstehen.

§. 519. Schon wenn in einem Luftgemische nur sehr geringe Beimengungen von Schwefelwasserstoff vorkommen, zeigt dasselbe den charakteristischen Geruch dieser Substanz, der gewöhnlich mit demjenigen faulender Eier verglichen wird. Blanke Kupfer- und Silberplatten überkleiden sich in solcher Luft schnell mit einer braunschwarzen Schicht von Schwefelmetall. Mit einer Bleizuckerlösung getränktes Papier wird in derselben braunschwarz, Papier mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure oder einer Lösung von Cadmiumsulfat getränkt, wird gelb; ein mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkter Papierstreif färbt sich violettblau. Leitet man die fragliche Luft mittelst einer Aspiratorvorrichtung durch Gläser, welche mit den ebengenannten Lösungen gefällt sind, so entstehen, wenigstens in den Lösungen des Bleizuckers, der arsenigen Säure und des Cadmiumsulfates Niederschläge, welche die bereits genannten Färbungen besitzen.

§. 520. Sonstige Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, farblos, von charakteristischem Geruch und 1,178 sp. Gew. Durch starken Druck oder Wärmeentziehung kann er in flüssiger und starrer Form erhalten werden. Wasser löst ihn ziemlich leicht (bei + 10° ist der Absorptionscoëfficient = 3,5858), Alkohol absorbirt weit reichlicher. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von atmosphärischer Luft leicht unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelwasserstoff röthet Lackmusblau. Entzündet verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Die meisten Basen (Kali, Natron, Bleioxyd) absorbiren

[1]) D. h. Blut, welches ausserhalb des Körpers mit Schwefelwasserstoff behandelt war.

das Gas unter Bildung von Sulfureten, stärkere Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.) zersetzen den Schwefelwasserstoff, indem sie theilweise beide Bestandtheile oxydiren, theilweise aber auch nur den Wasserstoff allein und dann Schwefel frei machen. Auch Chlor, Brom, Jod wirken in ähnlicher Weise. Eisenoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff zu Oxydulsalzen reducirt. Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die übrigen Metallsalzlösungen ist schon früher die Rede gewesen (§. 24, 25 u. 26), ebenso über die Erkennung der für uns wichtigen Sulfurete.

§. 521. Zur quantitativen Bestimmung des in Luftgemengen vorhandenen Schwefelwasserstoffs kann man sich einer von Mohr [1]) empfohlenen Methode bedienen. Mittelst eines Aspirators saugt man ein bestimmtes Quantum (etwa 2—5 Liter) von der zu untersuchenden Luft durch 2 mit einander verbundene Kochflaschen, in denen je 20 CC. verdünnter Aetznatronlauge [2]) (etwa 1 : 6) vorhanden sind. Die Glasröhren, durch welche das Gas in die Flaschen treten soll, müssen bis auf den Boden dieser reichen, damit das Gas eine möglichst hohe Flüssigkeitsschicht zu durchwandern hat. Der Gasstrom darf nur langsam, in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit gehen. Nachdem die nöthige Menge der Gasart durch den Apparat gegangen, wird der Inhalt der beiden Kochfläschchen mit genau gemessenen Quantitäten einer Lösung von arsenigsaurem Natron (4,95 Gramm reine arsenige Säure mit Hülfe von 20—25 Gramm reinem krystallisirtem kohlensaurem Natron in kochendem Wasser gelöst und auf 1 Liter gebracht) versetzt (in die erste der beiden Flaschen bringt man 10—20 CC., in die zweite etwa die Hälfte davon) und dann mit Salzsäure schwach übersättigt. Es entsteht ein Niederschlag von Schwefelarsen, den man, nachdem man auf das 10fache der angewendeten Natronlösung mit destillirtem Wasser verdünnt hat, abfiltrirt. Die Filtration geschieht durch ein nicht benetztes Filter, die durchgelaufene Flüssigkeit wird in einer trocknen Flasche aufgefangen [3]). Vom Filtrate misst man 100 CC. ab, in denen man die unzersetzt gebliebene arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitrirt. Zu diesem Zwecke wird zunächst die freie Säure durch reines saures kohlensaures Natron gesättigt, dann der Flüssigkeit einige Tropfen Stärkekleister zugesetzt (1 Theil Stärkemehl mit 100 Theilen destillirtem Wasser gekocht) und nun endlich so lange von einer titrirten Jodlösung (12,7 Gramm reines Jod mit Hülfe von 18 Gramm reinem Jodsäure freiem Jodkalium gelöst, die Lösung auf 1 Liter gebracht), bis die blaue Färbung der Jodstärke eintritt. Jeder CC. der Jodlösung entspricht einem CC. der ursprünglich angewendeten Lösung des arsenigsauren Natrons. Jeder CC. der letzteren ist gleich 0,00255 Gr. Schwefelwasserstoff. Denken wir uns, es wären an-

[1]) Lehrb. d. Titrirmethode. II. Aufl., p. 303.

[2]) Das Aetznatron muss rein sein, es darf namentlich, nachdem es mit Schwefelsäure übersättigt worden, einen Tropfen zugesetzten Jodkleisters nicht entfärben.

[3]) Ist in der zweiten Flasche kein Niederschlag entstanden, was häufiger geschehen wird, so braucht der Inhalt dieser Flasche nicht weiter berücksichtigt zu werden. Hat sich ein Niederschlag gebildet, so vereinigt man beide Flüssigkeiten vor dem Verdünnen.

fänglich 30 CC. der Arsenlösung genommen worden, dieselben wären später nach der Abscheidung des Schwefelarsen's auf 300 CC. verdünnt und es wären zu Rücktitriren der in 100 CC. dieser verdünnten Lösung vorhandenen arsenigen Säure 4 CC. Jodlösung erforderlich gewesen, so würden $3 \times 4 = 12$ CC. von den angewendeten 30 CC. der Arsenlösung ungesättigt geblieben sein. Der Schwefelwasserstoff hätte $30 - 12 = 18$ CC. Arsenlösung verbraucht; es wären $18 \times 0{,}00255$ Gramm Schwefelwasserstoff, d. h. 0,0459 Gramm in der durchgeleiteten Quantität Luft gewesen. Bei 760 Mm. Barometerstand und 0^0 würde ein Liter Schwefelwasserstoff 1,53 Gramm wägen. Sollte man einmal bei einem Versuche die vorgelegte Arsenlösung völlig durch Schwefelwasserstoff zerlegt finden, so muss natürlich ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge der Arsenlösung angestellt werden.

Schweflige Säure.

§. **522.** Auch diese Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und auch sie kann einmal als Beimengung der atmosphärischen Luft, welcher sie durch mancherlei technische Processe (Rösten von Schwefelmetallen, Bleichen, Schwefeln der Weinfässer etc.) mitgetheilt werden kann, vorkommen. Auch bei der schwefligen Säure sind besonders Vergiftungen in Folge geschehener Inhalation derselben zu befürchten, wenn auch zugegeben werden muss, dass ihre wässrige Lösung, einzelne ihrer Salze etc. in den Darmtractus gebracht, ebenfalls nachtheilige Folgen herbeiführen können.

§. **523.** Die nächste Wirkung der schwefligen Säure, wenn dieselbe eingeathmet worden, erstreckt sich auf die Respirationsorgane, die man denn auch nach dem Tode stark verändert vorfinden wird (Lunge und Schleimhaut der Luftwege graubraunroth gefärbt, Lungenparenchym oedematös). Dazu scheint sich denn allerdings noch eine Wirkung auf das Blut bemerkbar zu machen. Man findet letzteres nach dem Tode schmutzig braunroth gefärbt, die Blutkörperchen nicht verändert (vergl. Eulenberg). Wenn es wahrscheinlich ist, dass die schweflige Säure namentlich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff schädlich wirkt, dass sie im Blute zu Schwefelsäure oxydirt wird, so dürften diese Annahmen doch vorläufig noch kaum bei der Diagnose einer Vergiftung auszunutzen sein.

§. **524.** Schweflige Säure ist farblos, gasförmig, von charakteristisch stechendem Geruch und saurer Reaction auf Lackmus. Ihr sp. Gewicht ist bei 0^0 und gewöhnlichem Barometerstande 2,255. Bei -10^0 wird sie farblos flüssig, bei niedrigerer Temperatur krystallinisch. In Wasser ist sie leicht löslich (1 Vol. Wasser von 10^0 löst 56,6 Vol.). Von Alkohol wird sie noch weit reichlicher aufgenommen. Die gesättigte wässrige Lösung schmeckt stechend sauer, reagirt auf Lackmus ebenfalls sauer, setzt bei 0^0 allmählig ein farblos krystallinisches Hydrat ab und verwandelt sich bei Luftzutritt nach und nach in Schwefelsäure. Auch die gasförmige Säure wird durch Sauerstoff langsam zu Schwefelsäure oxydirt, besonders bei Gegenwart von porösen Substanzen. Oxydationsmittel (salpetrige Säure, Chlor etc.) wandeln in Schwefelsäure um. Bleihyperoxyd bildet mit schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd, was bei der quantitativen Bestimmung in Luftgemengen benutzt wird. Schweflige Säure ist eines der kräftigsten Reductionsmittel,

welches wir besitzen. Sie reducirt Quecksilberchlorid in verdünnter warmer Lösung zu Chlorür, Salze des Eisenoxydes zu Oxydulsalzen.

§. **525.** In einem Luftgemenge, welches schweflige Säure enthält, färbt sich ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchteter Papierstreif schwarz. Diese sehr scharfe Probe kann nur dann benutzt werden, wenn weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff anwesend. Auf viele organische Stoffe wirkt schweflige Säure bleichend (Fernambuk). Mit sehr verdünnten [1]) Jodlösungen zersetzt sie sich unter Entstehung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff, so dass die Jodlösung nach der Einwirkung von schwefliger Säure durch Stärkekleister nicht mehr gebläuet wird. Man verwerthet diese Reaction bei quantitativer Bestimmung namentlich der in wässriger Lösung vorhandenen Säure. 1 CC. der früher beschriebenen Jodlösung entspricht 0,0032 Gr. schwefliger Säure. Metallisches Kupfer überzieht sich in wässriger Lösung der schwefligen Säure mit einer schwarzen Schicht von Schwefelkupfer (vergl. §. 42, V.).

§. **526.** Von den Salzen der schwefligen Säure werden einzelne neuerdings in der Medicin benutzt. Diejenigen mit dem Kali, Natron, Ammoniak sind in Wasser leicht, die der Magnesia, des Zinkoxydes, Eisenoxyduls, etwas schwerer, noch schwerer löslich das des Kalkes und Baryts. Die Lösungen der schwefligsauren Salze entwickeln mit Salzsäure den Geruch der schwefligen Säure, mit Zink und Salzsäure behandelt Schwefelwasserstoff, ebenso mit Salzsäure und Zinnchlorür. Chlorbaryum fällt aus den neutralen Lösungen der schwefligsauren Salze weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

VII. Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **527.** In diese Gruppe vereinigen wir die Elemente Chlor, Brom, Jod. Alle drei sind, wo sie im ungebundenen Zustande auf den Körper einwirken, zu sehr energischen Reactionen befähigt, während einzelne Verbindungen derselben bekannt sind, die erst in sehr grossen Dosen schädlich wirken, oder kaum als Gifte bezeichnet werden können. In manchen Beziehungen schliessen sich diese Substanzen an einzelne der in voriger Gruppe abgehandelten Stoffe an, doch ist namentlich über ihre Nachweisung manches Besondere zu sagen. Letzteres veranlasste mich, sie zu einer eigenen Gruppe zusammen zu stellen.

---

[1]) Concentrirte Lösungen wirken nicht in dieser Weise auf einander. Die zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzte Jodlösung (§. 521) ist auch zu diesem Experiment geeignet. Die Lösung der schwefligen Säure darf in 100 CC höchstens 0,04 Gr. enthalten.

Chlor.

§. **528**. Zufällige Vergiftungen mit Chlor sind mehrfach vorgekommen und zwar durchgängig solche, bei denen das Chlor in Gasform, wie es bei gewissen chemischen Processen angewendet wird (Chlorkalkfabrikation, Schnellbleiche, Desinfection etc.) wirkte. Der innerliche Gebrauch des in der Medicin angewendeten Chlorwassers (Aqua chlori, Liquor chlori, Chlorum liquidum) hat wohl bisher noch nicht zu einer Vergiftung geführt. Dagegen müssen wir hier einiger in der Technik benutzter Verbindungen des Chlors gedenken, welche, wie z. B. der Chlorkalk (der empirischen Zusammensetzung nach unterchlorigsaurer Kalk mit Chlorcalcium), das Eau de Labarraque (unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium) und Eau de Javelle (unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium), schon beim Zusammenkommen mit schwachen Säuren, selbst unter Einwirkung der Luftkohlensäure, Chlor oder die ihm so ähnlich wirkende unterchlorige Säure entwickeln.

§. **529**. Die Symptome einer Chlorvergiftung, soweit sie uns interessiren, sind wenig studirt. Es liess sich vorzugsweise Reaction auf die einzelnen Theile des Respirationsapparates nachweisen. Niesen, Husten, Dispnoe, Glottiskrampf, mitunter vermehrte Schleimabsonderung, blutige Sputa etc. sind meist die ersten Anzeichen einer geschehenen Vergiftung, in deren weiterem Verlauf sich mehr oder minder deutlich entwickelnde Erscheinungen der Laryngitis und Bronchitis, oder der Pneumonie darbieten. Es sind diese Symptome auf chemische Veränderungen zurückzuführen, welche die vom Chlor berührten Gewebe erfahren. Bryk [1]) behauptet, dass sich auf denselben ein dünner zerfliesslicher Schorf bilde und dass die berührten Epithelien und Bindegewebe fettig metamorphosirt würden. Bei der Section hat man mitunter (bei Kaninchen) die Farbe der Lungen verändert, namentlich die unteren Lappen derselben hellgelb mit schwarzen Flecken besetzt gefunden, auch die Consistenz war eine andere, mitunter ein Theil der Lunge wie ausgetrocknet. Bei Versuchen an Thieren, bei denen man Chlorwasser in grösseren Gaben in den Darm brachte, war die Wirkung mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigert, die Wandungen des Darmtractus bei der Section dem entsprechend verändert.

Die Producte der chemischen Processe, welche bei Einwirkung von Chlor auf die Gewebe des thierischen Körpers entstehen, sind nicht genügend studirt. Mitunter scheint hier, wie es ausserhalb des Körpers so oft geschieht, das Chlor substituirend für Wasserstoff aufzutreten, der Art, dass die Hälfte desselben in die organische Verbindung eintritt, während die andere Hälfte mit dem eliminirten Wasserstoffe Salzsäure bildet. Häufig ist die Wirkung aber auch so aufzufassen, dass das Chlor zunächst wasserzersetzend wirkt, sich des Wasserstoffs bemächtigt, während der frei ge-

[1]) Arch. f. path. Anat., B. 18, p. 377.

wordene Sauerstoff im Status nascendi auf die vorhandenen organischen Stoffe oxydirend einwirkt. Mag nun die Reaction in der einen oder andern Weise aufzufassen sein, immer kann man behaupten, dass der chemische Process ziemlich schnell verläuft und dass sehr bald das Chlor nicht mehr als solches vorhanden ist. Es ist kaum wahrscheinlich, dass das Chlor als solches ins Blut gelange und ganz unwahrscheinlich ist, dass es, wie Walace behauptet, als solches in den Harn übergehe. Stets, oder doch in den meisten Fällen, wird es erst nach seiner Verwandlung zu Salzsäure in das Blut gelangen und durch den Harn und die Fäces in Form von Chloriden ausgeschieden werden.

§. **530.** Da verhältnissmässig geringe Mengen freien Chlors schon sehr heftig wirken können, so wird man wohl kaum jemals in der Zunahme des Chlorgehaltes der Excrete ein Mittel finden, stattgehabte Vergiftung mit Chlor zu beweisen. Selbst wenn Chlor einer Speise oder einem Getränke beigemischt war, wird es bald zersetzt sein und sich der Nachweisung entziehen. Leichter würde schon der Nachweis gelingen, wenn, etwa durch Verwechselung, eine Vergiftung mit einer der oben bezeichneten Bleichverbindungen vorgekommen wäre. Wenn auch bisher wenig Beobachtungen über derartige Fälle gemacht worden sind, so kann man, da alle diese Verbindungen schon durch die im Magensafte vorhandenen Säuren zerlegt worden, ja, da die einfach wässrige Lösung der Verbindungen nur minder energisch, aber doch dem Chlor analoge chemische Veränderungen veranlassen kann, ähnliche Symptome wie beim Chlor vorhersagen. Die Wirkung wird nur langsamer erfolgen; es wird ein tödtlicher Ausgang nur eintreten, wenn grössere Mengen in den Magen gelangt sind. Ist dies der Fall, so kann man auch vielleicht erwarten, im Erbrochenen, im Magen- oder Darminhalte einen Rest des unzersetzten Giftes anzutreffen, besonders wenn als solches Chlorkalk benutzt worden. Bei der Section wird dann auf den Geruch nach Chlor oder unterchloriger Säure zu achten sein, den die Contenta darbieten müssten. Hier würde man durch Uebergiessen eines Theiles der Contenta mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach Chlor deutlicher hervortreten sehen und, namentlich beim Erwärmen, vielleicht auch die grüngelbe Farbe des Chlorgases erkennen, doch muss man sich vor Verwechselungen hüten. Ein Chloride (Kochsalz) enthaltendes Untersuchungsobject, welches zugleich Mangansuperoxyd oder chlorsaures Kali etc. führte, würde mit Schwefelsäure auch Chlor liefern. Bei Vergiftung mit Bleichsalzen wäre auch das Object auf abnorm gesteigerten Gehalt an Kalk- (resp. Kali- oder Natron-) salzen zu prüfen.

§. **531.** Will man in einem Luftgemenge freies Chlor nachweisen, so kann zunächst schon der charakteristische Geruch, der noch in grosser Verdünnung hervortritt, als Anhaltspunkt genommen werden. Die Farbe des Gases würde nur an sehr chlorreichen Gemischen hervortreten. Ein Streifen Papier, welcher mit einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister getränkt ist, wird in chlorhaltiger Atmosphäre so-

gleich gebläuet. Die Bläuung schwindet bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor (auch Ozon und salpetrige Säure, sowie Untersalpetersäure könnten diese Erscheinung veranlassen). Ein Streifen Papier mit Lackmus- oder Indigolösung getränkt, wird um so schneller entfärbt, je mehr Chlor vorhanden. Metallisches Silber überzieht sich in einer solchen Atmosphäre mit einer Schicht Chlorsilber, die am Lichte bald schwarz wird und deren Farbe auf Zusatz von Ammoniak nicht schwindet (Unterschied von Schwefelsilber).

§. 532. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von grüngelber Farbe, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Das spec. Gew. des Chlorgases ist bei gewöhnlicher Temperatur = 2,453. Bei — 40° wird es zu dunkelgelber Flüssigkeit verdichtet. Wasser von + 8° löst das Dreifache seines Volums an Chlorgas, bei höherer und bei niedriger Temperatur ist das Lösungsvermögen geringer; bei 0° scheidet sich aus wässriger Lösung krystallinisches Chlorhydrat ab.

§. 533. Chlorwasser ist gelblich gefärbt. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Chlors und schmeckt kratzend. Das nach der Pharmacopoe officinelle Chlorwasser soll in der Unze etwa 2 Gran Chlor enthalten. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich unter Einfluss des Lichtes sehr schnell, indem Salzsäure entsteht. Es wirkt wie freies Chlor auf organische Pigmente (Indigo, Lackmus), zersetzt Jodkalium und bläuet deshalb den Jodkaliumkleister wie freies Chlor. Mit Quecksilber geschüttelt, muss es seinen Geruch und die übrigen Reactionen des Chlors verlieren. Versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, dann mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein weisser, an der Luft bald dunkel werdender käsiger Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorkalk ist eine Verbindung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, dem stets grössere oder geringere Mengen von Kalkhydrat und häufig etwas chlorsaurer und kohlensaurer Kalk beigemengt ist. Es bildet ein weisses, staubiges Pulver, ist hygroskopisch, mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, gehen die erstgenannten beiden Bestandtheile (und der chlorsaure Kalk) leicht in Lösung, während der grössere Theil des Kalkhydrates und der kohlensaure Kalk ungelöst zurückbleiben; Alkohol soll kein Chlorcalcium ausziehen. Der wässrige Auszug wirkt an sich schon auf Lackmus und Indigo entfärbend; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt er Chlor, dessen Menge der Summe des in Form von unterchlorigsaurem (und chlorsaurem) Kalk, sowie von Chlorcalcium vorhandenen Chlors entspricht. Salzsäure treibt eine Quantität Chlor aus, die genau doppelt so gross ist, als die in Form von unterchlorigsaurem oder chlorsaurem Salze vorhandene. Auch beim Uebergiessen des festen Chlorkalkes mit den genannten Säuren findet ähnliche Zersetzung statt; die Menge des so frei werdenden (wirksamen) Chlors beträgt bei den besten Handelssorten einige 30 %, es kommen aber auch Sorten vor, die weit weniger geben. Chlorkalk in Salzsäure gelöst, muss nach Aufhören der Chlorentwickelung die den Calciumverbindungen zukommenden Reactionen theilen (§. 205, 221 und 223).

Eau de Labarraque kann als eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron und Chlornatrium in Wasser aufgefasst werden. Es reagirt der Lösung des Chlorkalkes ähnlich, nur dass natürlich die den Natriumverbindungen zukommenden Reactionen zu erwarten sind. Aehnliches gilt von Eau de Javelle, einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium in Wasser.

Vom chlorsauren Kali ist schon früher (§. 210) die Rede gewesen.

Die Chloride sind nur dann giftig, falls dem in ihnen vorhandenen Metalle giftige Wirkung zugeschrieben werden kann.

Brom.

§. **534**. Mit dieser Substanz ist trotz der Anwendung, die dieselbe in der Daguerreotypie und später auch in der Photographie gefunden, selten Vergiftung vorgekommen. Nur ein Fall der Art, ein Selbstmord mit einer Unze Brom, ist ausführlicher von Smell beschrieben worden. Wenn das Brom auch schwächere chemische Wirkung besitzt, als das Chlor, so wird dasselbe — in Substanz angewendet, wie dies in dem Schmell'schen Falle geschah — doch eine sehr weitgehende Veränderung der betroffenen Organe bewirken können. Es ist eben das Brom als eine im gewöhnlichen Zustande flüssige Substanz bei Weitem mehr concentrirt, als das gasförmige oder in Wasser gelöste Chlor. Die Wirkung ist der des Chlors analog, nur wird die concentrirte Form, in der es vorliegt, ungleich heftigere Aetzung, ähnlich wie bei Mineralsäuren, veranlassen. Smell berichtet, dass in dem von ihm beobachteten Falle der Tod unter den Symptomen einer Gastritis mit rasch verlaufendem Collapsus erfolgte. Er konnte starke Affection der Schleimhäute in den Respirationsorganen nachweisen; bei der Section fand er die von Brom berührten Stellen rothgelb, die Magenwandung mit einer schwärzlichen Fläche bedeckt, wie gegerbt. Die Leber war hyperämisch, das Blut dunkelbraun, auch Bauchfell und Netz waren rothgelb. Bei Oeffnung der Bauchhöhle trat der Geruch des Broms hervor. Das vor dem Tode Erbrochene hatte ebenfalls den freiem Brom eigenthümlichen Geruch. Dem Brom ähnlich wird das in der Daguerreotypie benutzte Chlorbrom wirken. Für wässrige Lösungen des Broms gilt das vom Chlorwasser Gesagte. Die Bromide wirken erst in grösseren Mengen giftig, es sei denn, dass das in ihnen vorhandene Metall zu den Giften gerechnet werden muss.

§. **535**. Wahrscheinlich wird auch das Brom erst nach seiner Umwandlung zu Bromwasserstoffsäure in das Blut übergehen, oder, sollte es einmal als solches ins Blut gelangen, hier doch sehr bald in die genannte Säure umgeändert werden. Im Harn, in den Secreten der Drüsen etc. wird es sich in Form von Bromiden, namentlich des Kaliums, Natriums und Magnesiums finden. Im Ganzen gilt von diesem Körper das später beim Jod zu Erwähnende. Eine Vergiftung mit Brom ist, da dieser Stoff im thierischen Körper unter normalen Umständen nicht, oder doch in verschwindend kleinen Mengen auftritt, leichter nachzuweisen, als eine Vergiftung mit Chlor. Selbst längere Zeit nach dem Tode würde man den abnormen Gehalt an Bromverbindungen noch darthun können, hätte aber selbstverständlich bei exhumirten Leichen den Beweis zu führen, dass die Verbindung nicht zufällig in das Object gelangte.

§. **536**. Man hat Zwecks einer Nachweisung zunächst zu versuchen, ob das Object beim Erwärmen für sich freies Brom abgiebt, und dann dasselbe durch Destillation abzuscheiden. Ist bereits alles Brom chemische Verbindung eingegangen, so ist das Object der Untersuchung mit einer Lösung

von zweifach chromsaurem Kali zu durchtränken, dann mit verdünnter Schwefelsäure stark anzusäuern und nun der Destillation zu unterwerfen. Sehr verdünnte Flüssigkeiten, wie Harn etc., können vorher durch Eindampfen mit soviel Kali, dass alkalische Reaction vorhanden, auf ein kleines Volum concentrirt werden. Organe, wie Leber u. s. w., werden mit Kalilauge gemengt, ausgetrocknet, im Silbertiegel, soweit möglich, verbrannt und dann der Verbrennungsrückstand mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. Auch für Harn, überhaupt für alle Gemenge, in denen organische Substanzen vorhanden sind, ist es besser, die eben beschriebene Zerstörung vorzunehmen.

Niemals sollte man, wenn man Harn auf Brom untersuchen will, versuchen, das Brom durch Chlor frei zu machen und durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auszuschütteln. Die Färbung wird bei kleinen Mengen völlig ausbleiben und selbst bei grösseren nie so intensiv werden, als man nach der Menge des Broms erwarten sollte. Der Grund hiefür ist wohl in einer Action des Broms auf einzelne Harnbestandtheile, namentlich schon auf den Harnstoff zu suchen. Auch wird Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit Harn zu feinen Kügelchen vertheilt, die nur sehr schwer wieder zusammenlaufen [1]).

Das Destillat, in dem man Brom vermuthet, muss vorsichtig abgekühlt und so aufgefangen werden, dass möglichst wenig desselben verloren geht. Es wird, wenn es reich an freiem Brom ist, bräunlichorange gefärbt sein und muss Lackmus und Indigo entfärben. Sollten im Untersuchungsobjecte Chlorverbindungen vorhanden gewesen sein, so würde das Destillat Chlorbrom enthalten.

§. 537. Man neutralisirt das Destillat mit Kalihydrat, verdunstet zur Trockne und glüht den Rückstand. Die geglühte und wieder erkaltete Masse wird in Wasser gelöst zu folgenden Reactionen angewendet:

1. Ein Theil derselben wird vorsichtig tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis intensiv gelbliche oder orange Färbung eingetreten und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Letztere Flüssigkeiten entziehen das Brom der wässrigen Lösung, indem sie selbst tief orange Farbe annehmen; ein Ueberschuss von Chlor macht die Färbung wieder heller, weil Chlorbrom entsteht. Schwefelkohlenstoff lässt nach Fresenius [2]) noch in 10 CC. einer Lösung von 1 : 30000 erkennen, Chloroform 1 : 20000.

2. Ein anderer Theil der wässrigen Lösung der geglühten Masse wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es mus ein fast farbloser käsiger Niederschlag entstehen, der sich am Lichte dunkel färbt, der in verdünnter Salpetersäure und in Aetzammoniak schwer löslich ist und mit Chlorwasser übergossen das Brom an die überstehende Flüssigkeit abgiebt. Wird anstatt des salpetersauren Silberoxydes

[1]) Apoth. Jahrg. 6, p. 358.
[2]) Zeitschr. f. anal. Ch., 1. p. 46.

salpetersaures Quecksilberoxydul angewendet, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der ebenfalls in Salpetersäure unlöslich, der sich aber in Chlorwasser mit gelbbrauner Farbe löst.

§. **538.** Als Corpus delicti kann man etwas Bromsilber aufbewahren.

§. **539.** Wollte man das Brom quantitativ bestimmen, so könnte man den aus einer bekannten Menge des Objectes nach §. 537. 2. dargestellten Silberniederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen und bei 100 ° getrocknet worden, wägen. 100 Theile des Niederschlages entsprechen 42,54 Theilen Brom. Wäre neben Brom auch Chlor im Destillate gewesen, so würde auch dieses einen Silberniederschlag gegeben haben; es würde demnach nach der Wägung eine Correctur vorgenommen werden müssen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man den Silberniederschlag in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase bringt, den Niederschlag in derselben zum Schmelzen erhitzt und an den Wandungen der Kugel möglichst gleichmässig vertheilt. Man tarirt dann die wieder erkaltete Kugelröhre, erhitzt dieselbe später wieder, bis der Inhalt geschmolzen und leitet dann einen Strom trocknen Chlorgases hindurch. Nach etwa 20 Minuten wird der Chlorstrom unterbrochen, das in der Röhre vorhandene Chlor durch atmosphärische Luft verdrängt, die Röhre abgekühlt und gewogen. Das Durchleiten von Chlor wird später unter ähnlichen Bedingungen so lange wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen gleiche Resultate ergeben haben. Das Brom des Niederschlages ist nun durch Chlor vollständig ersetzt und da sich die Atomgewichte dieser Elemente wie 80 : 35,5 verhalten, der Inhalt der Kugelröhre dem entsprechend leichter geworden. Multiplicirt man die beobachtete Gewichtsabnahme mit 4,223, so bekommt man als Product die Menge des vorhanden gewesenen Bromsilbers.

Leichter als durch Erhitzen im Chlorstrome kann man (nach Wittstein) seinen Zweck erreichen, wenn man die mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällende Flüssigkeit in 2 Theile theilt und in beiden gesondert die Fällung vornimmt. Der Niederschlag aus der einen Portion (wir wollen ihn A nennen) wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen, er entspricht der Gesammtmenge von Chlor und Bromsilber, welche diese Flüssigkeit liefern konnte. Die zweite Portion wird ebenfalls präcipitirt, der Niederschlag im Dunkeln abfiltrirt und ausgewaschen, dann noch feucht in eine Lösung von Bromkalium (1 : 9) gebracht [1]), und mit dieser 1 Stunde lang bei etwa 40 ° digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit wird wieder abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag, den wir mit B bezeichnen wollen, getrocknet und ebenfalls gewogen. Stimmt das Gewicht der Niederschläge A und B überein, so würde a priori nur Brom, kein Chlor im Niederschlage gewesen sein. War Chlor anwesend, so muss der Niederschlag B, der durch Digestion mit Bromkalium in reines Bromsilber umgewandelt worden, schwerer geworden sein. Man berechnet die dem Niederschlage B aequivalente Menge von Chlorsilber. Die Differenz im Gewichte desselben und des Chlorbromsilberniederschlages A wird mit 1,795 multiplicirt; das Product entspricht der im Niederschlage vorhandenen Brommenge. Es braucht

[1]) So viel Bromkalium, dass mindestens auf 6 Theile des Silberniederschlages 5 Theile des festen Salzes kommen. Ein Ueberschuss von Bromkalium schadet nicht.

nur mit 2 multiplicirt zu werden, um die Gesammtmenge des Broms, welches in der in Untersuchung gezogenen Substanz vorhanden war, zu erlangen[1]).

Sollte eine zu untersuchende Substanz einmal sehr viel Chlor und nur wenig Brom enthalten, so kann man durch fractionirte Fällung einen an Brom reicheren Niederschlag erzielen. Die ersten Mengen von salpetersaurem Silberoxyd, die in die Flüssigkeit gelangen, fällen nur Brom, erst nachdem alles Brom in den Niederschlag gelangt ist, wird auch Chlor gefällt. Selbstverständlich muss man, wenn die Wittstein'sche Bestimmungsart benutzt werden soll, zu beiden Hälften der Flüssigkeit genau gleich grosse Mengen Silberlösung zusetzen.

§. 540. Die Bromide, von denen namentlich das in der Medicin angewendete Bromkalium und Bromnatrium, ferner die zu photographischen Zwecken benutzten Bromüre des Zinks und Kadmiums zu nennen sind, würden sich durch Digestion mit Wasser dem Objecte entziehen lassen; sie müssen bei der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Brom abgeben. Die Basen der beiden letztgenannten Salze werden schon bei der Untersuchung auf unorganische Gifte gefunden. Bromsaure Salze werden in ihren Wirkungen mit den entsprechenden chlorsauren Salzen übereinstimmen, doch haben sie bisher keine practische Bedeutung erlangt.

§. 541. Das Brom (Bromum) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, rothbraun gefärbt. Es erstarrt zwischen — 18° und — 25° zu krystallinischen Massen, die dem Jod ähneln. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entlässt es rothen Dampf, sein Siedepunkt aber liegt bei + 47°. Es hat bei + 15° ein spec. Gew. = 2,98; seinem Dampfe kommt das spec. Gew. = 5,54 zu. Brom riecht dem Chlor ähnlich, sein Dampf ist irrespirabel. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 33 Theilen von 15°). Die Lösung ist röthlichgelb gefärbt, sie setzt unterhalb + 4° krystallinisches Bromhydrat ab. Alkohol löst mehr als Wasser, noch mehr wird von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelöst. Solche Lösungen sind dunkelorange gefärbt. Aetherlösung wird noch gelb gefärbt, wenn man mit 10 CC. wässriger Lösung schüttelt, die 1 : 10000 enthält. Früher wurde meistens diese Aetherprobe beim Nachweis des Broms benutzt, jetzt wählt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, da ihre Lösungen intensiver gefärbt sind. Reines Brom färbt Amylum nicht; enthält das Brom Spuren von Jod, was meistens der Fall ist, so färbt es das Amylum gelbbraun. Mit Kalihydrat entfärbt sich Brom, indem Bromkalium und bromsaures Kali entstehen. Letzteres wird beim Glühen zu Bromkalium verwandelt.

Dieses (Kalium bromatum) krystallisirt in Würfeln. Spec. Gew. = 2,415. Es ist in Wasser leicht und auch in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt salzig. In der Rothglühhitze schmilzt Bromkalium, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich.

Zink- und Kadmiumbromid sind beide farblos, leicht löslich, äusserst hygroskopisch. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen leicht, indem etwas Bromwasserstoff abdunstet und basische Bromide zurückbleiben.

Mit Chlor verbindet sich das Brom zu Chlorbrom (Bromum chloratum). Dasselbe bildet eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe entlässt. In Wasser ist es leichter löslich, als Brom. Die Lösung setzt bei 0° ebenfalls krystallinisches Hydrat ab. Mit Kalihydrat giebt es bromsaures Kali und Chlorkalium.

---

[1]) Vergl. Wittstein, Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 157.

Jod.

§. **542**. Auch dieses Element ist bisher nicht gerade häufig zu absichtlichen Vergiftungen verwendet worden, nur einige Selbstmorde mit Jodlösungen finden sich in der Literatur verzeichnet. Zufällige Vergiftungen sind bei der reichlichen Verwendung, die das Jod zu medicinischen Zwecken, in der Photographie und in den chemischen Laboratorien gefunden, häufiger vorgekommen. Derartige Vergiftungen sind sowohl nach unmässig innerlichem Gebrauch, als auch nach Inhalation von Joddämpfen, sowie endlich nach unvorsichtiger äusserlicher Anwendung (Jodtinctur etc.) beobachtet. Ausser dem freien Jod (Jodum, Jodine) und den gebräuchlichen medicinischen Präparaten, in denen dieses vorhanden (Tinctura jodi, Lugolsche Jodsolution, d. h. Jod mit Hülfe von Jodkalium in Wasser gelöst, ferner Jodglycerin etc.), würden hier noch eine Anzahl von Verbindungen des Jodes zu nennen sein, die ebenfalls in Medicin oder Technik Benutzung gefunden haben. Diese letzteren lassen sich in drei Gruppen bringen, 1. Solche, in denen das Jod so schwach gebunden ist, dass es leicht frei wird und deren Wirkung deshalb derjenigen des freien Jodes gleichkommt, z. B. Bromjod, Chlorjod, Jodschwefel, Amylum jodatum; 2. Solche, in denen das Jod noch mit einem gesundheitsgefährlichen Metalle verbunden ist und bei denen die Wirkung demnach als eine combinirte bezeichnet werden muss (hieher wären zu rechnen Jodzink, Jodkadmium, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid); endlich 3. Solche, die selbst in ziemlich grossen Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die deshalb bei einer Vergiftungsuntersuchung nur dann Beachtung finden können, wenn sie in sehr grossen Quantitäten angetroffen werden (Jodkalium, Jodammonium, Jodnatrium).

§. **543**. Bei Vergiftungen mit Jod oder dessen Lösungen findet man die betroffenen Körpertheile meistens dunkelbraun gefärbt. Hände und Lippen zeigen, wohin etwas des Giftes gelangte, diese Färbung, und wenn dieselbe auch an den der Luft ausgesetzten Körpertheilen allmählig schwindet, so bleibt sie doch während einiger Stunden unverkennbar. Auch die erbrochenen Massen sind bei solch einer Vergiftung häufig gelbbraun gefärbt. Finden sich in denselben zugleich stärkemehlhaltige Substanzen, so bedingen diese eine bläuliche Färbung, die dem entstandenen Jodamylum zukommt.

Der Tod erfolgt bei der acuten Jodvergiftung unter den Erscheinungen der Gastroenteritis. Bei der Section findet man die Schleimhaut des Darmes ebenfalls theilweise noch gefärbt, theilweise bereits abgestossen und mit Geschwüren versehen, deren Ränder oft noch die braungelbe Farbe zeigen. Das als freies Jod eingeführte Gift wird wohl als solches kaum in die Blutcirculation gelangen, sondern erst nach seiner Umwandlung in Jodnatrium oder Jodkalium, neben denen dann auch wohl sicher immer ein jodsaures Salz der betreffenden Basis entstehen muss. Würde bei einer Intoxication

mit Jod kein tödtlicher Ausgang erfolgen, so würde man auch erwarten dürfen, dass das Gift in Form der eben bezeichneten Verbindungen aus dem Körper abgeschieden werde. Rees will in der That auch jodsaures Salz im Harne aufgefunden haben. Ein Theil des Jodes wird bald nach geschehener Einführung in den Körper im abgesonderten Harne nachweisbar sein; auch der Schweiss wird bald bemerkbare Mengen desselben enthalten. Die Abscheidung des Jodes aus dem Körper vollendet sich aber nur langsam. Die meisten Secrete des Körpers: Speichel, Galle, Milch, Fruchtwasser enthalten in solchen Fällen Jodverbindungen, und so kommt es, dass das mit einzelnen dieser Secrete wieder in den Tractus intestinalis secernirte Jodid mehrmals wieder ins Blut aufgenommen, theilweise mit dem Harn, theilweise mit den Secreten wieder zur Abscheidung gelangt. In den Fäces kommen Jodverbindungen meistens wohl nur in geringer Menge vor. Aus dem Gesagten geht hervor, wie wichtig es ist, bei einer Jodvergiftung ausser dem Darmtractus auch einzelne andere Körpertheile, namentlich die drüsigen Organe: Leber, Pankreas, Nieren etc. in Untersuchung zu ziehen.

Bei einer Vergiftung mit Jodverbindungen schädlicher Schwermetalle wird bald die Wirkung des Jodes, bald die des Metalles prävaliren; es lässt sich über dieselben kaum etwas Allgemeines sagen, auch hier ist es wahrscheinlich, dass die Jodverbindung zersetzt und das Jod als Natrium- oder Kaliumjodid resorbirt werde. Man wird auch hier den Harn und (nach dem Tode) die drüsigen Organe auf diese Verbindungen prüfen müssen.

Wenn einmal eine sehr concentrirte Lösung eines in die dritte Gruppe gehörigen Jodides (Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, Jodcalcium, Jodmagnesium etc.) in den Magen gelangte, so wäre Intoxication denkbar. Man hätte, falls der Tod erfolgte, eine starke Hyperämie der Magen- und Darmwandung zu erwarten. Auf die chronische Vergiftung mit diesen Verbindungen einzugehen, würde unsere Aufgabe übersteigen, auch für erstere ist festzuhalten, dass sich die völlige Abscheidung des Jodes durch Harn, Schweiss etc. erst innerhalb mehrerer Tage, ja mitunter noch langsamer vollendet.

§. **544.** Auch von Jod kommen, wenn es überhaupt als normaler Körperbestandtheil aufgefasst werden darf, für gewöhnlich so geringe Mengen im Körper vor, dass diese geradezu vernachlässigt werden können[1]). Ueber den Nachweis längere Zeit nach dem Tode gilt das vom Brom Gesagte.

---

[1]) Ueber den Gehalt der Luft, des Wassers, Brodes, der Milch, der Eier etc. an Jod vide Nadler im Journ. f. pract. Chem., B. 99, p. 183. Wenn N. auch nur für Zürich nachgewiesen hat, dass dort gewöhnlich in den genannten Substanzen kein Jod constatirt werden kann, und wenn damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass an andern Orten das Jod in ihnen auftritt, so ist seine Untersuchung doch insofern wichtig, als sie wenigstens völlige Abwesenheit in bestimmten Localitäten erwiesen hat.

§. **545.** Bei Untersuchung von Speiseresten, Erbrochenem, Contentis hat man sich, wie beim Brom, zunächst zu überzeugen, ob das Object für sich noch Jod abgebe. Letzteres würde, wo es in grösseren Mengen vorhanden, an der blau violetten Farbe seines Dampfes, wo es in geringerer Menge anwesend, an der blauen Färbung erkannt werden, welche die sich entwickelnden Dämpfe einem mit Stärkemehlkleister getränkten Papierstreifen ertheilen. Eine Extraction der fraglichen Massen mit Schwefelkohlenstoff kann ich nur dann empfehlen, wenn dieselben trocken sind, also z. B. wenn ein Pulver zur Untersuchung vorliegt. Findet man so kein freies Jod mehr, so ist weiter auf chemisch gebundenes Jod in ähnlicher Weise, wie beim Brom, zu untersuchen. Ebenso, wenn man parenchymatöse Organe, Harn u. dergl. zu prüfen hat. Es ist hier durchgehends zu empfehlen, die zu untersuchenden Massen zunächst durch Glühen unter Zusatz von Kali oder Natron von organischen Stoffen zu befreien. Am besten wird man die bei der Untersuchungsmethode für Kali besprochenen Handgriffe benutzen, muss aber die Temperatur möglichst niedrig halten.

Man kann auch unter Zusatz von salpetersaurem Natron verpuffen, den Rückstand mit überschüssiger Kohle mengen und glühen. Die erkaltete Salzmasse wird mit Alkohol ausgezogen, welcher Jodnatrium und — was allerdings hier schon zerstört sein müsste — jodsaures Natron löst. Der Alkoholauszug wird verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Man kann die Oeffnung der Kochflasche mit einem mit Stärkekleister getränkten Filtrirpapier bedecken, da, wenn bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zu hohe Temperatur eintritt, mit der sich entwickelnden Kohlensäure zugleich Joddämpfe frei werden, welche an der eintretenden Blaufärbung des Papieres noch erkannt werden können. Will man einen vorläufigen Versuch auf Jod anstellen, so mische man einen Theil der mit Säure übersättigten Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid, oder mit wenig rauchender Salpetersäure, die man mit Hülfe eines Glasstabes in die Flüssigkeit bringt, oder endlich mit einigen Tropfen Chlorwasser und schüttle mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Die beiden Flüssigkeiten lösen das freigemachte Jod mit violettrother Farbe auf, die deutlich hervortritt, so wie sich die zugesetzte Flüssigkeit auf dem Grunde des Reagensglases abgelagert hat. Wäre einmal Brom und Jod gemeinschaftlich vorhanden, so kann man zunächst das Jod sichtbar machen, wenn man mit möglichst wenig Chlorwasser, oder besser Eisenchlorid, versetzt. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser unter gleichzeitigem Umschütteln wird dann die Reaction des Jodes schwinden und die des Broms hervortreten.

§. **546.** Den grösseren Theil der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit unterwirft man unter Zusatz von etwas zweifach chromsaurem Kali oder von Mangansuperoxyd der Destillation. Die sich entwickelnden Dämpfe müssten, wenn viel Jod vorhanden war, die charakteristische violette Färbung des Joddampfes zeigen, das wässrige Destillat muss braungelb gefärbt sein und — falls viel Jod vorhanden sein sollte — auch noch

einen Theil desselben in graphitfarbigen Massen suspendirt enthalten. Letztere darf man dann auch in dem Hals der Kochflasche oder in den Glasröhren erwarten, in denen die abdestillirten Massen sich verdichteten. Beim Schütteln eines Theiles des Destillates mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ist die schon oben beschriebene Erscheinung zu erwarten, auf Zusatz von vorher abgekühltem Stärkekleister zu einem anderen Theile der destillirten Flüssigkeit die königsblaue Färbung der Jodstärke. Nur wenn soviel Chlor mit in das Destillat übergegangen wäre, dass Chlorjod entstehen konnte, würden diese Reactionen ausbleiben. In diesem Falle muss das Destillat wieder mit soviel reinem Aetzkali versetzt werden, dass es farblos wird, darauf die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand derselben geglüht, wieder gelöst und nun die nicht zu verdünnte Lösung mit Eisenchlorid (oder rauchender Salpetersäure oder Chlorwasser) und Schwefelkohlenstoff (resp. Chloroform) in der obenbeschriebenen Weise geprüft werden. Für diese Probe muss durchaus nur gerade soviel Chlorwasser oder Salpetersäure zugefügt werden, dass das Jod frei wird; ein Ueberschuss dieser Reagentien führt dasselbe wieder in chemische Verbindung über und hebt die Färbung der Chloroform- und Schwefelkohlenstofflösung auf. Der auf eben beschriebene Weise dargestellte Glührückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen, mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Thalliumoxydul einen citronengelben, mit Sublimatlösung einen rothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbgrünen Niederschlag geben. Doch ist Ueberschuss der Fällungsmittel zu vermeiden. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul giebt er schwarzen Niederschlag. Kupferoxydulsalze geben einen weissen Niederschlag. Für die Untersuchung von Harn auf Jod gilt Aehnliches, wie von der Untersuchung dieser Flüssigkeit auf Brom. Auch hier darf man nie im Harne selbst das Jod durch Chlorwasser frei machen und durch Chloroform etc. ausschütteln wollen.

§. **547.** Hätte man sehr wenig Jod neben viel Chlor zu erwarten, so könnte man den Glührückstand, den man aus dem mit Kali versetzten Destillate erhalten hat, nachdem er in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert worden, mit wenig salpetersaurem Silberoxyd versetzen. Auch Jod wird bei fractionirter Fällung früher als Chlor und auch früher als Brom gefällt. Das entstandene Jodsilber ist in Aetzammoniak sehr schwer löslich, wird aber beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure zersetzt und gelöst, indem die Flüssigkeit bräunlich gefärbt wird. Mit kohlensaurem Natron stark geglüht, muss das Jodsilber zu Silber und Jodnatrium zerlegt werden, welches letztere mit Wasser ausgezogen wird und aus dem man, nachdem man mit Schwefelsäure neutralisirt, das Jod durch die obengenannten Stoffe freimachen kann, um es dann mit Schwefelkohlenstoff (Chloroform) oder Stärkemehlkleister zu constatiren. Endlich könnte man aus einem chlorreichen und jodarmen Glührückstande, nachdem man denselben in reichlich Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach übersättigt hat, durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul

das Jod fällen. Der schwarzbraune Niederschlag von Palladiumjodür muss aber aus sehr verdünnter Lösung gefällt werden. Er giebt beim Glühen Palladiummetall. Chlor und Brom werden von Palladiumoxydulsalzen aus verdünnter Lösung nicht gefällt.

§. 548. Als Corpus delicti reiche man bei einer Vergiftung mit Jod etwas von dem Jodsilberniederschlage ein, oder wenn ein Destillat erhalten wurde, in welchem freies Jod anwesend, eine Probe desselben, die man in eine Glasröhre einschmilzt.

§. 549. Der Niederschlag von Jodpalladium, aus einer bekannten Menge des Objectes dargestellt, kann auch benutzt werden, um Jod quantitativ zu bestimmen. Man filtrirt zu diesem Zwecke nach 24stündigem Stehen durch ein tarirtes Filter aus schwedischem Papier ab, süsst anfangs mit Wasser, später mit Alkohol und endlich mit Aether aus, trocknet bei 70°, höchstens 80° C. und wägt. Später kann man das Filter verbrennen, glühen und das reducirte Palladiummetall wägen. 100 Theile Palladiumjodür entsprechen 70,43 Theilen Jod; 100 Theile reducirtes Palladium sind = 238,18 Theilen Jod.

Wäre Brom vorhanden, so würde bei Einwirkung von Chlor aus dem Silberniederschlag mit dem Brom, auch das Jod eliminirt werden; man müsste, damit die Brombestimmung richtig ausfällt, deshalb das Filtrat von Jodpalladium anwenden, um den Silberniederschlag (fractionirte Fällung) herzustellen. Dies Filtrat muss aber zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Palladium, und durch schwefelsaures Eisenoxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden. Ist Chlor, Brom und Jod zusammen anwesend, so würde man natürlich aus einer anderen Menge der zu untersuchenden Substanz einen Silberniederschlag darstellen und wägen müssen, der das Gesammtquantum dieser drei Stoffe enthält und der nach Abzug der berechneten Menge von Brom- und Jodsilber als Rest die Menge des vorhandenen Chlorsilbers ergeben würde. 100 Theile Chlorsilber entsprechen 24,72 Theilen Chlor, 100 Theile Jodsilber 54,04 Theilen Jod.

§. 550. Die in §. 545 angegebene Abscheidungsmethode (Glühen mit Soda etc.) würde auch das in Jodiden vorhandene Jod zum Nachweis bringen. Die in §. 546 beschriebenen Reactionen des Glührückstandes gelten auch für die in Wasser löslichen Jodide, falls dieselben etwa dem Objecte durch Digestion mit Wasser entzogen sein sollten; unterjodige Säure, Jodsäure, Ueberjodsäure und deren Salze sind vorläufig ohne practisches Interesse.

§. 551. Für die Annahme, dass ein auf der Haut oder auf Kleidungsstücken vorhandener Flecken durch Jod entstanden, spricht, dass ein solcher Flecken, der Luft ausgesetzt, bald freiwillig schwindet, dass man ihn aber sogleich durch Befeuchten mit Aetzammoniakflüssigkeit, oder verdünnter Kalilauge, zum Verschwinden bringen kann. Bei letzterer Gelegenheit wird man meistens einen eigenthümlichen jodartigen Geruch wahrnehmen. Die gewonnene Lösung in Kalilauge etc.

wird häufig hinreichen, um mit Schwefelsäure, Chlorwasser und Chloroform die Jodreaction zu erhalten.

§. 552. Das Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur blättrig krystallinische Massen, die fast metallglänzend, dem Graphit ähnlich sind. Ausgebildete Krystalle, (Rhombenoctaëder) finden sich im käuflichen Jode selten. Das spec. Gew. des Jodes ist = 4,948 (bei + 17° C.). Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schmilzt bei 170° C., siedet bei 180° C. Die Farbe des Dampfes ist violett, das spec. Gew. desselben = 8,716. Der Geruch des Joddampfes erinnert wohl etwas an denjenigen des Chlors und Broms, ist aber doch von diesen verschieden. Joddampf ist ebenfalls irrespirabel. Reines Jod ist in Wasser sehr schwer löslich (in etwa 7000 Theilen), das käufliche Jod, welches mit etwas Chlorjod verunreinigt ist, löst sich leichter. Sehr leicht löst es sich in Wasser, wenn zugleich lösliche Jodmetalle (Jodkalium), oder Jodwasserstoffsäure vorhanden. Die Farbe der wässrigen Lösung ist braun. Alkohol löst Jod viel leichter als Wasser, ebenso Aether. Die alkoholische Tinctur (die officinelle enthält in der Unze 40 Gran) ist braun, sie zersetzt sich namentlich im Lichte leicht zu Jodwasserstoff, Jodäthyl etc. Beim Schütteln mit Quecksilber wird das Jod entzogen, die Flüssigkeit entfärbt. Benzin löst Jod mit kirschrother Farbe, doch ist die Lösung sehr unbeständig; Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen mit violettrother Farbe und entziehen das Jod einer wässrigen Solution. Wässrige Lösung des Jodes wird durch Stärkekleister gebläuet; in der Wärme schwindet die blaue Farbe des Jodkleisters. Die Grenze der Empfindlichkeit für die Amylumreaction dürfte bei 500,000facher Verdünnung erreicht sein. Die Reaction mit Schwefelkohlenstoff resp. Chloroform wird die erstgenannte kaum übertreffen, aber auch nicht minder empfindlich sein Terpentinöl verpufft, wenn es mit Jod in Berührung kommt. Kali- und Natronlauge lösen Jod zu farbloser Solution, in der sich neben Jodkalium jodsaures Kali befindet. Letzteres wird analog dem chlorsauren Kali beim Glühen (namentlich bei Gegenwart von Kohle) zu Jodkalium umgewandelt.

Das mitunter zu arzneilichen Zwecken benutzte Jodamylum (Amylum jodatum) wird durch Zusammenreiben von Amylum, Jod und etwas Alkohol bereitet. Es ist ein schwarzblaues Pulver, lässt (frisch bereitet) unter dem Mikroskop die Formen der dazu verbrauchten Amylumsorte erkennen, zersetzt sich aber allmälig, indem das Amylum seine Form einbüsst und wahrscheinlich in eine dem Dextrin ähnliche Substanz verwandelt wird. Beim Erhitzen entlässt das Jodamylum Jod.

Chlorjod (Jodum chloratum) ist, rein, entweder graphitfarben krystallinisch, oder braun und flüssig. Seiner Zeit wurde es in der Daguerreotypie und Photographie in Form einer wässrigen Lösung angewendet. Dieselbe war rothbraun gefärbt, gab mit Kali Chlorkalium und jodsaures Kali.

Bromjod (Jodum bromatum) wurde ebenfalls wie das vorige als Lösung angewendet, die braun gefärbt war und mit Kalihydrat Bromkalium und jodsaures Kali gab. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst es sich mit braun-orange Farbe.

Der in der Medicin hier und da benutzte Jodschwefel (Sulfur jodatum) enthält das Jod so lose gebunden, dass man die Substanz fast nur als ein mechanisches Gemenge auffassen könnte. Er ist strahlig krystallinisch, graphitfarben, in Wasser schwer löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur dunstet er Jod ab.

Jodkalium (Kalium jodatum) krystallisirt in wasserfreien Würfeln; das im Handel vorkommende Salz hat oft ein porzellanartiges Aussehen. Reines Salz ist luftbeständig. Spec. Gew. = 2,9—3,0. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser leicht löslich (1 Theil in 0,735 Theilen von 12°,5 C.) und bindet beim Gelöstwerden viel Wärme. Auch Weingeist löst es ziemlich leicht (1 Theil Jod bedarf bei 12°,5 C. 5,5 Theile Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 40 Theile absoluten Alkohol). Die wässrige Lösung schmeckt kühlend salzig, sie zersetzt

sich allmählig an der Luft, indem Jod frei wird. Reines Salz wirkt nicht auf Lackmus. Jodkalium schmilzt bei Rothgluth und verdampft bei höherer Temperatur. Chlorwasser, salpetrige Säure, Schwefelsäure in Gemeinschaft mit chromsaurem Kali oder Mangansuperoxyd machen, theils schon in der Kälte, theils beim Erwärmen, Jod daraus frei, Schwefelsäure setzt Jodwasserstoff in Freiheit, der aber theilweise zerfällt, indem freies Jod dabei auftritt.

Das Jodnatrium ist leicht zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich und weit leichter zersetzlich, als das Kaliumsalz.

Das Jodammonium bildet ein weisses, dem Salmiak ähnliches Pulver; beim Aufbewahren zersetzt es sich leicht und wird von ausgeschiedenem Jod braun.

Jodmagnesium ist äusserst hygroskopisch, leicht zersetzlich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, theilweise zersetzt es sich (das wasserhaltige), indem Jod frei wird. Dies Salz und das Jodnatrium sind die Verbindungsformen, in denen sich das Jod in Mineralwässern, in der Asche von Seethieren etc. findet.

Jodzink und Jodkadmium sind ebenfalls sehr hygroskopisch, leicht zersetzlich; ihr Verhalten in der Wärme ist dem des Jodmagnesiums analog.

Eisenjodür (Ferrum jodatum) wird in verschiedenen Formen zu Heilzwecken benutzt (Syrupus ferri jodati, Ferrum jodatum saccharatum etc.). Es ist farblos, leicht löslich, leicht zersetzlich.

Jodblei (Plumbum jodatum) wird mitunter in der Medicin gebraucht; es ist in kaltem Wasser sehr schwer (1235 Theilen), in warmem leichter (in 194 Theilen) löslich. Das zu medicinischen Zwecken angewendete ist citronengelb, amorph, das beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung sich ausscheidende tritt in goldglänzenden Krystallen auf. Beim Erhitzen schmilzt es zu braunrother Flüssigkeit. Mit saurem schwefelsaurem Kali in Glasröhrchen erwärmt, muss es Joddämpfe entwickeln.

Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes, in Wasser, auch in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches aber schon beim Aufbewahren zu Jodid und Quecksilber zerfällt, ebenso beim Erwärmen, selbst wenn man nur mit Wasser oder Alkohol erhitzt. Beim Glühen mit Soda im Glasröhrchen muss es Quecksilberbeschlag geben, indem zugleich Jodnatrium entsteht.

Quecksilberjodid, so wie es in der Medicin benutzt wird, bildet ein scharlachrothes amorphes Pulver; es kann aber auch als gelbe krystallinische Modification auftreten (2- und 2gliedrig), z. B. wenn es sublimirt worden. Diese Modification verwandelt sich beim Ritzen oder Reiben in eine rothe krystallinische (Quadratoctaëder). Letzteres Verhalten ist äusserst charakteristisch, so dass man schon hieran das Salz erkennen kann. In Wasser ist Quecksilberjodid schwer löslich, leichter löslich in Alkohol (Lösung farblos), sehr leicht und farblos löst es sich in wässriger Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium. Es ist ziemlich beständig, wird z. B. von mässig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Königswasser löst es beim Erwärmen. Mit Soda geglüht, giebt es einen Quecksilberbeschlag, mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, Joddämpfe.

Organische Verbindungen des Jodes, wie z. B. das hie und da in der Medicin benutzte Jodäthyl, werden durch längeres Erhitzen mit Kalilauge (am besten in zugeschmolzenen Glasröhren) zerlegt. Bei Anwendung von Jodäthyl entsteht Jodkalium und Aethyloxydhydrat.

VIII. Phosphor.

§. 553. Wir kommen hier schliesslich zu einem Gifte, welches erst in den letzten Jahrzehnten für die gerichtliche Chemie eine Bedeutung ge-

wonnen hat, trotzdem aber heutzutage eine nicht geringe Beachtung in Anspruch nimmt. Es ist allbekannt, wie die Industrie der Phosphorzündhölzchen sich allmählig immer mehr ausgebreitet hat und wie das Fabricat auch dem Niedrigsten und Aermsten unentbehrlich geworden ist. Nachdem das grosse Publicum auch durch die Verwendung des Phosphors als Rattengift Kenntniss von den stark giftigen Wirkungen dieses Elementes erlangt hat, haben sich die Vergiftungen — Giftmorde an Anderen und Selbstmorde — mit demselben schnell vermehrt. Ist das Gift doch leicht Jedem zugänglich und weiss doch so ziemlich Jeder, wie die Zündmasse nur weniger Zündhölzchen hinreicht, den Tod herbeizuführen.

§. **554.** Für den Arzt sowohl, als den Chemiker ist der Nachweis einer acuten Phosphorvergiftung leicht zu führen, wenn sie ihre Beobachtungen zu rechter Zeit anstellen können, unmöglich, wenn die rechte Zeit versäumt ist. Kann der Arzt gleich nach geschehener Intoxication einen Kranken beobachten, dann wird ihn schon der phosphorische Geruch, der dem Athem, der phosphorisch leuchtende Rauch, der etwa erbrochenen Massen, später mitunter auch den Fäces und selbst dem (meist eiweisshaltigem) Harne entströmt, ausser Zweifel über die Natur des Giftes lassen. Kann er die Section zu rechter Zeit anstellen, so wird er denselben Geruch und dasselbe Leuchten beim Oeffnen der Leibeshöhle, des Magens und der übrigen Theile des Darmes in den seltensten Fällen vermissen. Und selbst wenn diese fehlen sollten, werden die Erscheinungen localer Irritation an der Magen- und Darmwandung, die im Ganzen das Bild einer Gastroenteritis darbieten (Schwellung der bläulich-schieferfarben tingirten Schleimhäute — trübe Schwellung nach Virchow — Ecchymosen, manchmal Excoriationen und Ulcerationen, ja vielleicht hie und da Perforationen), unfehlbar wenigstens die Vermuthung einer Phosphorintoxication aufdrängen. Diese letztbezeichneten Symptome finden sich mitunter im Verlauf des ganzen Darmrohres, häufig aber nur an einzelnen Stellen, mitunter deutlicher an den Magenwandungen, häufiger an den Wandungen des Duodenum als an den tiefer gelegenen Theilen des Tractus intestinalis. Zu diesen Symptomen würden sich noch als mindestens eben so wichtige Anzeichen solche zugesellen, welche auf eine Affection der Leber deuten: die fettige Degeneration derselben, der Icterus, der in den meisten Fällen mehr oder minder deutlich entwickelt ist. Eine fettige Degeneration wie in der Leber findet sich, namentlich bei langsamem Verlauf der Vergiftung, noch im Herzmuskel und einigen anderen Körpertheilen, dieselbe kann indessen auch bei Arsen- und Antimonvergiftungen, bei chronischer Alkoholvergiftung etc. vorkommen und ist überhaupt allein nicht als unzweifelhaftes Beweismittel der Intoxication zu benutzen.

§. **555.** Die Entzündungserscheinungen, wie sie sich im Darme finden, wollen Munk und Leyden [1]) auf eine Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, auf eine Aetzung durch das entstandene Oxydationsproduct zurück-

[1]) „Die acute Phosphor-Vergiftung", Berlin, 1865. Hirschwald.

führen. Es ist aber überhaupt die Frage, wie der Phosphor resorbirt werde, und welches seiner Zersetzungsproducte die giftigen Wirkungen bedinge, noch nicht endgültig entschieden. Jedesfalls widersetzt sich Phosphor im Darmtractus der Oxydation sehr lange; es wird, wenn Zeit dazu, nicht allein ein beträchtlicher Theil unoxydirt mit den Faeces aus dem Körper eliminirt, sondern es unterliegt auch keinem Zweifel mehr, dass Phosphor, trotz seiner Schwerlöslichkeit im Wasser, durch Vermittlung der Galle [1]) als solcher ins Blut übergeht. Aus diesem wird er wenigstens theilweise unoxydirt mit der exspirirten Luft, dem Harne und Schweisse wieder fortgeschafft. Letzteres erklärt das phosphorische Leuchten, welches das Blut und die genannten Excrete mitunter erkennen lassen. Eine theilweise Verwandlung des Phosphors in Phosphorwasserstoff wird von Schuchardt und Dybkowsky zur Erklärung der Vergiftungssymptome angenommen, von Buchheim u. A. bestritten. Die Hypothesen, welche Resorption in Form von unterphosphoriger, phosphoriger oder Phosphorsäure voraussetzen, genügen nicht, um den Verlauf der Vergiftung zu verstehen.

§. 556. In dem Gesagten ist angedeutet, auf welche Substanzen sich bei vermutheter Vergiftung mit Phosphor die Untersuchung zu erstrecken hat. Erbrochenes und Fäces, auch der Harn können schon vor dem Tode ein Untersuchungsobject abgeben. Nach dem Tode ist zunächst der Inhalt des Magens und Darmes, dann aber auch Leber und Blut besonders zu berücksichtigen. Sollte man auch im Magen keinen Phosphor nachweisen können, so darf man sich dadurch nicht abschrecken lassen, auch den Darm und selbst die untersten Theile desselben zu untersuchen. Ich war bei einer Analyse betheiligt, bei der nur im Coecum, hier aber mit grösster Evidenz, unoxydirter Phosphor dargethan werden konnte. Man darf bei einer Untersuchung auf Phosphor sich ferner niemals darauf beschränken, den Inhalt des Darmrohres in Arbeit zu nehmen, sondern man muss auch die Wandungen desselben mit berücksichtigen. Die fein vertheilten Partikelchen, in denen das Gift in der Zündmasse der Schwefelhölzchen und in der Phosphorlatwerge vorliegt, haften sehr fest an den Wandungen des Darmes.

§. 557. Bei chronischen Phosphorvergiftungen, wie sie in Phosphor- und Zündhölzchen-Fabriken vorkommen, braucht der Chemiker dem Gerichtsarzte keine Unterstützung zu gewähren, da die Ursache der Erkrankung a priori bekannt ist.

§. 558. Für den Chemiker gilt es als Regel, möglichst bald die Untersuchung auf Phosphor anzustellen, da derselbe eben immer

---

[1]) Hartmann „Die acute Phosphorvergiftung", Inaugural-Dissert., Dorpat, 1866. Ueber die Resorption des Phosphors ist ferner zu vergleichen: Schnehardt, Arch. f. rat. Med., B. 8 (N. F.), p. 235; Vohl in d. Berlin. klin. Wochenschr., 1865, No. 32 und 33; Husemann, Götting. gel. Anz, 1865, und Husemann u. Marmé, ibid. 1866; Dybkowsky in den Tübing. med. chem. Untersuch., H. I, p. 49.

doch ein leicht oxydirbares Gift ist, welches, besonders wenn einmal die betreffenden Organe aus dem Körper fortgenommen sind, nur kurze Zeit vor Oxydation zu schützen ist. Bleibt die Leibeshöhle geschlossen, so kann sich der im Darmtractus vorhandene Phosphor allerdings ziemlich lange, selbst Wochen lang, unverändert halten. Der oben erwähnte Nachweis des Phosphors geschah in einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesenen und wieder exhumirten Leiche [1]). Vielleicht, dass in diesem Falle Fettablagerungen in der Umgebung des Darmes zur Conservirung des Giftes beigetragen haben. Auch erbrochene Massen, wenn sie aufbewahrt worden, gestatten oft noch ziemlich lange die Erkennung des Phosphors. Phosphorbrei, der allmählig an der Luft austrocknete, giebt selbst nach Monaten, wenn er mit Wasser wieder aufgeweicht worden, die phosphorisch leuchtenden Dämpfe, weil sich hier allmählig eine feste Oberfläche bildet, welche das Eindringen des Sauerstoffs stört. Ist einmal sämmtlicher Phosphor oxydirt worden, dann ist ein chemischer Nachweis der geschehenen Vergiftung unmöglich. Man würde ihn dann als Phosphorsäure aufsuchen können, aber diese ist selbst ein constanter Bestandtheil des thierischen Körpers und der Nahrungsmittel, mit denen derselbe erhalten wird.

§. **559**. Man hat mehrmals die Frage aufgeworfen, ob bei der Fäulniss organischer Stoffe nicht Phosphor oder phosphorisch leuchtende Verbindungen desselben (Phosphorwasserstoff) entstehen können. Liesse sich diese Frage mit Ja beantworten, so würden die Nachweisungsmethoden, die uns beim Aufsuchen des Phosphors bisher ausschliesslich gedient haben und die wir weiter unten besprechen wollen, unbrauchbar sein. Ich kann zur Beantwortung dieser Frage nur sagen, dass, so oft man auch in Fäulniss befindliche thierische und pflanzliche Stoffe der verschiedenartigsten Abstammung einer Untersuchung unterworfen, man niemals Reactionen, wie sie der unoxydirte Phosphor oder Phosphorwasserstoff giebt, mit Sicherheit beobachtete.

§. **560**. Der Nachweis des Phosphors ist durchgängig so zu führen, dass man sich bemüht, aus dem Untersuchungsobjecte entweder das Gift in Substanz oder mindestens leuchtende Dämpfe, oder endlich das zuerst entstehende Oxydationsproduct des Phosphors, die phosphorige Säure, abzuscheiden. Man erreicht den ersten Theil dieser Aufgabe, nach Mitscherlich [2]), durch eine Destillationsprobe, der man das gehörig zerkleinerte Object unterwirft. Die Destillation geschieht aus einer sauren Flüssigkeit, man setzt deshalb dem Objecte einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, bis die saure Reaction erreicht ist [3]). Ist das Object zu dickflüssig, so verdünnt man durch Wasserzusatz zum dünnen Brei. Da der Phosphor sich aus

---

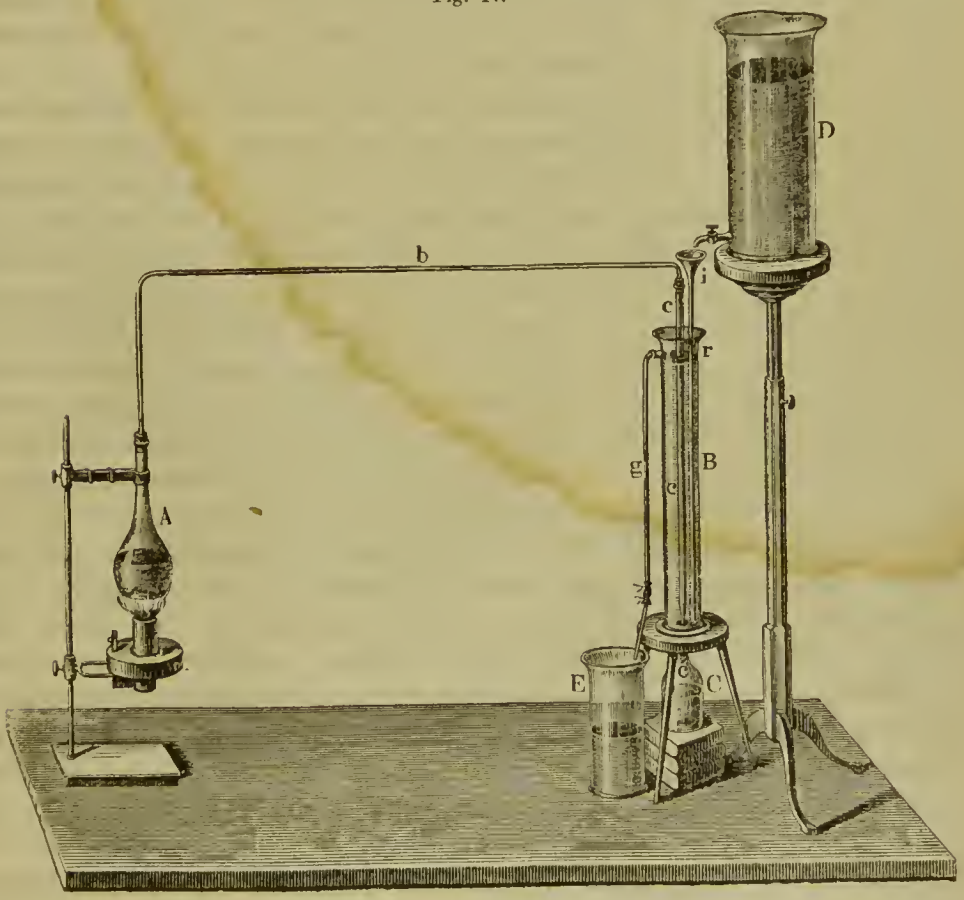
[1]) Pharm. Ztschr. f. Russl., Jahrg. 2., p. 87 (Anmerk.).

[2]) Journ. f. pr. Ch., B. 66, p. 238.

[3]) Sie kann, wie gesagt, mit der Prüfung auf Blausäure und andere flüchtige Gifte vereinigt werden.

der erwärmten Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und da gerade die unter diesen Umständen aufsteigenden Dämpfe sehr deutlich phosphoresciren, so ist die Destillation in Apparaten vorzunehmen, die ein genaues Beobachten der aufsteigenden Dämpfe gestatten, und in Räumen, in denen man möglichst alles fremde Licht fern halten kann. Die Erhitzung nimmt man in einer ziemlich geräumigen Kochflasche vor, und die Condensation in einem aus Glas angefertigten Kühlapparate nach dem Princip des sogenannten Liebig'schen Kühlers, den sich Jeder aus einer etwa 2 Fuss langen, etwa 1 Zoll im Lumen haltenden Glasröhre selbst bereiten kann. Der von Mitscherlich u. A. zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparat ist in Fig. 17 abgebildet. Die Entwickelung phosphorisch leuchtender Dämpfe

Fig. 17.



beginnt, wenn die Flüssigkeit dem Siedepunkte des Wassers nahe kommt; sehr häufig sieht man bei sehr kleinen Mengen das Spielen der Flamme im Rohre unmittelbar vor der Stelle, wo sich der erste Tropfen des abgedunsteten und hier wieder condensirten Wassers befindet. Mit einem Milligramm Phosphor in 200,000facher Verdünnung konnten Fresenius und Neubauer [1]) eine halbe Stunde lang das Leuchten deutlich wahrnehmen.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem., I, p. 336. Ich mache auf diese sehr instructive Abhandlung hier besonders aufmerksam.

Husemann und Marmé brachten einem Kaninchen 1 CC. Ol. phosphoratum in den Magen und tödteten das Thier nach 5 Stunden. Der nun in Untersuchung gezogene Mageninhalt zeigte das Leuchten deutlich. Sind etwas grössere Mengen Phosphor vorhanden, so findet man im Destillate Partikelchen desselben vor. Trotz dieser grossen Empfindlichkeit haften der Methode dennoch einzelne Mängel an, die sich vermeiden lassen. Lipowitz [1]) hat gefunden, dass einzelne Fäulnissproducte thierischer Stoffe das Leuchten verhindern können; Scheerer erkannte, dass Schwefelwasserstoff und Kreosot gleichen Effect veranlassen, und Mitscherlich selbst giebt zu, dass Gegenwart von Alkohol, Aether, Terpentinöl das Leuchten aufheben. Würden nun auch, wo irgendwie bedeutende Mengen von Phosphor vorhanden wären, die ins Destillat übergehenden Partikelchen desselben, der Geruch, den das Destillat besitzt, keinen Irrthum aufkommen lassen, so würden doch sehr geringe Mengen sich der Beobachtung entziehen müssen.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass das Leuchten des Phosphors mit einer Oxydation desselben zu phosphoriger Säure zusammenhängt. Man möchte a priori Scheerer [2]) Recht geben, der hervorgehoben, dass kleine Mengen von Phosphor, wenn sie in dem mit Luft gefüllten Raume der Kochflasche zur Oxydation und zum Leuchten gelangen, übersehen werden können und dass das gebildete Oxydationsproduct theilweise gar nicht ins Destillat gelangen wird. Eine quantitative Bestimmung des Phosphors wird dadurch erschwert. Aus diesem Grunde schlägt Scheerer vor, die Destillation im Kohlensäurestrome vorzunehmen und dann später das Leuchten mit der überdestillirten Flüssigkeit, die man mit atmosphärischer Luft schüttelt, sich vorzuführen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man in das mit Schwefelsäure angesäuerte Object etwas Kalkspath in kleinen Stückchen bringt und das Erwärmen erst beginnt, nachdem die frei gewordene Kohlensäure aus dem ganzen Apparate die atmosphärische Luft verdrängt hat. So rationell indessen dieser Weg scheint, man wird sich dennoch nicht gern die Annehmlichkeit versagen, in dem engen Glasrohre des Kühlapparates das so sehr charakteristische Leuchten der Phosphordämpfe zu beobachten, umsomehr, als Fresenius bewiesen, dass auch beim spätern Schütteln des Destillates ein Leuchten nicht so deutlich eintritt, als er es bei dem nach Mitscherlich angestellten Versuche beobachtete (ebenfalls 1 Mlgr. in 200,000facher Verdünnung). Dagegen wird man sich die Befolgung der Scheerer'schen Modification immer für solche Fälle reserviren müssen, in denen äusserst kleine Quantitäten von Phosphor zum Nachweis kommen sollen, oder in denen eine quantitative Bestimmung desselben vorgenommen werden muss.

Bisher haben wir nur den Fall ins Auge gefasst, dass Phosphor als solcher abgeschieden und erkannt worden. Es bleibt die Frage, wie man

---

[1]) Anal. f. Phys. u. Chem., B. 108, p. 625.
[2]) Anal. d. Ch. u. Phys., B. 112, p. 216.

zu verfahren hat, falls nur noch von dem nächsten Oxydationsproducte desselben, der phosphorigen Säure, abgeschieden werden kann, oder falls man, nachdem man das Leuchten wahrgenommen, durch Nachweis der dabei sich bildenden phosphorigen Säure das Resultat seiner Beobachtungen bestätigen will.

Es ist hier zunächst auf eine Methode Scheerer's [1]) hinzuweisen, die wir bereits unter die Vorproben aufgenommen. Dämpfe unoxydirten Phosphors und phosphoriger Säure, selbst wenn sie nur spurweise vorhanden sind, reduciren Silbersalze und schwärzen desshalb Streifen schwedischen Filtrirpapieres, die man mit einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd getränkt hat. Die Reaction ist so empfindlich, dass, wo sie ausbleibt, man keine weiteren Versuche auf Phosphor anzustellen braucht. In der Möglichkeit solcher negativer Beweisführung liegt der Werth der Scheerer'schen Methode. Dagegen aber können ähnliche Reactionen auch bei Abwesenheit der genannten Stoffe eintreten. Vor Allem würde schon Schwefelwasserstoff, auch Ameisensäure ähnliche Reactionen bedingen. Aus diesem Grunde empfahl Scheerer eine gleichzeitig angestellte Probe auf Schwefelwasserstoff mittelst Bleipapier, welches durch Phosphor und phosphorige Säure nicht gebräunt wird, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Fresenius und Neubauer heben hervor, dass zwar auch durch das bei Gegenwart von Phosphor entstandene Ozon mit Bleizuckerlösung getränktes Papier braun werde, dass aber diese Reaction erst langsam eintrete. Auch ein mit Nitroprussidnatrium, ebenso ein mit arseniger Säure oder mit Antimonchlorid getränkter Papierstreifen würde Schwefelwasserstoff anzeigen, doch werden alle diese Reactionen wiederum eben nur beweisen, dass die angestellte Probe unzuverlässig war; sie werden uns im Stiche lassen, falls neben dem Schwefelwasserstoff auch Phosphor oder phosphorige Säure vorhanden ist. Scheerer hat den Umstand, dass die beiden letzteren bei Einwirkung auf Silbersalze Phosphorsäure liefern, benutzen wollen, um diese Frage zu lösen; er hat verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, um die an den Papierstreifen entstandene Phosphorsäure zu constatiren. Man soll den Papierstreifen mit Wasser auskochen, das Silber durch Salzsäure fällen, filtriren, im Filtrate durch molybdänsaures Ammoniak die Phosphorsäure aufsuchen. Man soll nach einem anderen Vorschlage mit Königswasser oxydiren und im Filtrat, nachdem es im Wasserbade verdunstet war, die Phosphorsäure aufsuchen etc. Fresenius giebt der letzteren Methode den Vorzug, weil sie auch den in Form von Phosphorsilber abgeschiedenen Phosphor liefert, macht aber auch zugleich darauf aufmerksam, dass sie nur dann brauchbar, wenn man in einem gleichgrossen Stück desselben Filtrirpapieres keine Phosphorsäure darthun konnte.

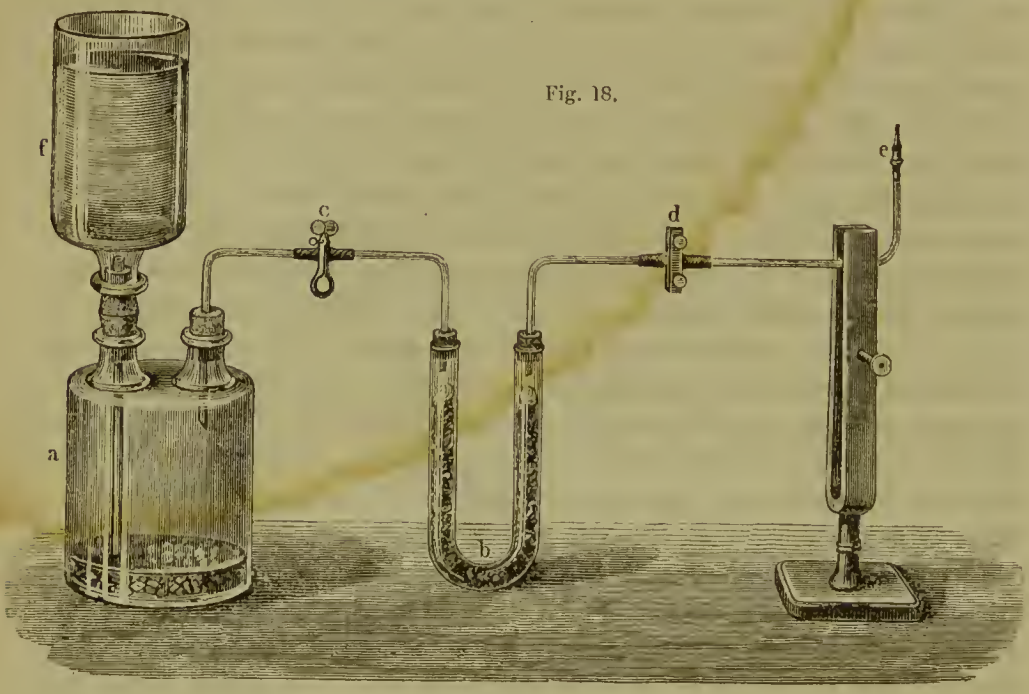
Eine ausgezeichnete Methode, um Phosphor und phosphorige Säure

---

[1]) Anal. d. Chem u. Phys., B. 112, p. 216.

darzuthun, ist von Dussard [1]) und Blondlot [2]) mitgetheilt worden. Lässt man eine Flüssigkeit, wie sie oben beschrieben, mit reiner Schwefelsäure gemischt, auf chemisch reines Zink [3]) einwirken, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches, entzündet, mit grüner Flamme oder doch mit einer Flamme, deren Kegel deutlich grün ist, brennt. Das Gasgemisch muss vor dem Entzünden durch mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke passiren, um von Schwefelwasserstoff befreit zu werden, und das Gas darf durchaus nicht aus einer Glasspitze austreten, da die hier eintretende Natronfärbung der Flamme die Reaction verhindern würde. Man befestigt an der Mündung des Glasrohres die Platinspitze eines Löthrohres. Im Uebrigen kann man sich zu diesem Versuche jedes Apparates nach dem Princip des Marsh'schen Apparates bedienen. Fresenius und Neubauer benutzten bei der Nachweisung den in Fig. 18 abgebildeten, der ohne weiteren Commentar

Fig. 18.



verständlich ist. Wenn wir schon oben bemerkten, dass Schwefelwasserstoff vor dem Entzünden fortgeschafft werden müsse, weil er die Reaction hindert, so ist hier hinzuzusetzen, dass auch schweflige Säure, weiter Arsen- und Antimonwasserstoff fern gehalten werden müssen, und dass endlich Alkohol- und Aether-Dämpfe, sowie manche andere organische Stoffe die Reaction stören.

Blondlot machte die Beobachtung, dass das in obiger Weise entwickelte

---

[1]) Compt. rend., T. 43, p. 1126.

[2]) Journal d. Pharm. et de Chim., Ser. III, T. 40, p. 25, auch in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., B. I, p. 129.

[3]) Dasselbe muss namentlich frei von Phosphorzink sein.

Wasserstoffgemisch, wenn es in die (neutrale) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet werde, einen braunen, Phosphorsilber haltenden Niederschlag gebe, der selbst wieder, mit neuem Zink und Säure in Berührung, ein grün brennendes Gasgemisch liefere. Er benutzte diesen Umstand, um die fremden Stoffe auszuscheiden, welche eine Störung der Dussard'schen Reaction herbeiführen. Der von ihm eingeschlagene Weg ist der, dass er zuerst die zu untersuchende Substanz (Speisereste, Erbrochenes etc.) mit der nöthigen Menge von Wasser in einen geräumigen Gasentwickelungsapparat bringt, mit Schwefelsäure und Zink versetzt und die sich entwickelnden Gase in neutraler Silberlösung auffängt. Der Silberniederschlag wird, wenn nach längerem Durchleiten durch die (überschüssiges) Silbersalz haltende Flüssigkeit seine Menge nicht mehr zunimmt, abfiltrirt, ausgewaschen und nun mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf's Neue geprüft. Fresenius und Neubauer haben (l. c.) den Beweis geliefert, dass trotz der Angaben H. Rose's [1]) in der That durch Einleiten des Gasgemenges in Silberlösung ein nicht geringer Theil des Phosphors als Phosphorsilber gefällt werde (etwa $^2/_3$). Ebenso, dass in dem Niederschlage eines nach der Mitscherlich-Scheerer'schen Methode dargestellten und später mit Silberlösung versetzten Destillates Phosphorsilber sei [2]). Die genannten Autoren bringen endlich ein Verfahren in Vorschlag, indem sie die Mitscherlich-Scheerer'schen und Blondlot'schen Methoden vereinigen und das ich als das entschieden empfehlenswertheste bezeichnen möchte, welches wir besitzen.

Hat man durch Erlangung der in den Vorproben erwähnten Silberreaction die Vermuthung gewonnen, dass Phosphor in so geringer Menge anwesend sei, dass der Mitscherlich'sche Versuch keine zuverlässigen Erfolge verspricht, so wird die zur Hauptuntersuchung auf Phosphor bestimmte Substanz nach der Methode von Mitscherlich-Scheerer, d. h. also in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation unterworfen. Leuchtet der erste Antheil des Destillates beim Umschütteln im Dunkeln, oder lässt derselbe gar suspendirte Phosphorpartikelchen erkennen, so ist das um so besser. Aber selbst wenn diese Anzeichen von der Gegenwart des Phosphors fehlen, so wird nun das Destillat mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um die folgenden Antheile der überdestillirten Flüssigkeit in die-

---

[1]) Traité de chim. analytique, B. I, p. 516 (1859).

[2]) Herapath behauptet, dass auch Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate ein Phosphor haltendes Präcipitat liefere (Pharm Journ. B. 7. p. 57). Ich muss aber, nachdem ich die Originalabhandl. eingesehen, Otto beistimmen, dass H. wahrscheinlich ein phosphorhaltiges Zink zu seinen Versuchen benutzt hat. Vergl. auch Otto in Zeitschr. f. Ch., S. 2, p. 733. Uebrigens ist aus der Originalabhandlung auch durchaus nicht ersichtlich, ob nicht etwa das Arsen, welches in Knochenasche vorkommen kann, das namentlich im käuflichen Superphosphat selten völlig fehlt und das auch in anderen Phosphaten spurweise vorhanden sein kann, den Silberniederschlag, von welchem H. spricht, bedingte. Ich habe mit völlig reinen Materialien, selbst nach 24stündigem Durchleiten durch Silberlösung, Herapath's Angabe nicht bestätigt gefunden und Fresenius hat dasselbe Resultat erlangt.

sem Gemische aufzufangen. Der später gesammelte, genügend ausgewaschene Niederschlag wird dann in den Wasserstoffapparat, als welches der hier unter Fig. 18 abgebildete dienen kann, gebracht, dessen Wasserstoff man bereits früher auf seine Reinheit durch sorgfältige Beobachtung der Flamme geprüft hat. Nur wenn diese Flamme völlig farblos war, ist auf das Resultat des Versuches Etwas zu geben. Aus 1 Mlgr. Phosphor, mit der 200,000-fachen Menge Flüssigkeit (Wasser und faules Blut) gemischt, erhielten Fresenius-Neubauer folgendes Resultat: Die ersten 400 CC. Wasserstoff, welche sich entwickelten, gaben sehr intensive Phosphorreactionen, die folgenden 400 schwächere, aber ebenfalls sehr deutliche Reactionen, die dritten 400 eben noch sichtbare Reaction [1]). Ueber das Spectrum der grünen Phosphorflammen ist einzusehen Christofle und Beilstein's Abhandlung in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2, p. 465 und B. 3, p. 147.

Sollte bereits vor der Destillation der Phosphor grösstentheils in phosphorige Säure umgewandelt worden sein, so würde bei derselben der grösste Theil der letzteren im Destillationsrückstande bleiben. Man kann dann mit diesem Rückstande immer noch nach der Blondlot'schen Methode verfahren, d. h. durch directe Einwirkung von Schwefelsäure und Zink die phosphorige Säure in eine gasförmige Substanz überführen, welche in Silberlösung aufgefangen werden kann und mit deren Silberniederschlag man weiter, wie oben beschrieben, verfährt. Die in solchen Gemischen vorhandene Phosphorsäure bleibt hierbei unzersetzt, dagegen würde unterphosphorige Säure (etwa als Medicament genommen) dieselbe Reaction geben.

Jeder, welcher Gelegenheit hatte, die Genauigkeit des Verfahrens aus eigner Anschauung kennen zu lernen, wird zugeben, dass dasselbe überall genügen kann. Ich halte es deswegen für überflüssig, auf Methoden, wie die von Lipowitz [2]), die für solche Fälle berechnet sind, in denen das Leuchten des Phosphors beim Versuche von Mitscherlich gehindert ist, näher einzugehen. Dasselbe gilt von dem Verfahren Taylor's, der mit Schwefelkohlenstoff den Phosphor aus Gemengen ausziehen will.

§. 561. Hat man noch etwas von dem wässrigen Destillate der fraglichen Substanz zur Disposition, so möge man einen Theil davon wo möglich mit etwas suspendirtem Phosphor in einem Glasrohre einschmelzen

---

[1]) Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Ursache dieser Reactionen in einer Wasserstoffverbindung des Phosphors zu suchen ist; indessen ist es doch unwahrscheinlich, dass dieselbe durch einen der bisher näher studirten Phosphorwasserstoffe herbeigeführt werde.

[2]) Anal. d. Phys. Chem., B. 90, p. 660. — L. lässt die zu untersuchende Substanz mit Schwefel auf 50°—60° C. erwärmen, um eine Verbindung des Schwefels mit Phosphor zu erzielen, welche, auf Papier gesammelt und abgetrocknet beim Liegen an der Luft, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, phosphorescirende Dämpfe entwickelt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber übergossen, sich grünschwarz färbt. Bemerkungen zu dieser Methode siehe Mulder im Arch. f. d. holl. Beitr., B. 2, p. 4, und Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2, p. 111; sowie Klever Ph. Ztschr. f. Russl., Jahrg. 5, p. 386.

und als Corpus delicti einreichen. Nach Wochen kann man dann durch Oeffnen der Röhre und Schütteln mit Luft den Richter von der Gegenwart der leuchtenden Dämpfe überzeugen, oder auch den Dussard-Blondlot'schen Versuch anstellen.

§. **562.** Eine andere Probe des wässrigen Destillates kann man vorsichtig in einer Platinschale mit Hülfe einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme verdunsten; in dem Momente, wo das Wasser verflüchtigt ist und das Hydrat der phosphorigen Säure sich zersetzt, findet ein intensives Leuchten statt, welches man in einem dunklen Raume sehr deutlich erkennt.

Endlich kann man einen Theil des wässrigen Destillates unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und etwas Salpeter zur Trockne bringen, glühen und dann in der Lösung des Glührückstandes die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak oder Magnesiamixtur nachweisen. Der positive Ausfall dieser Probe kann aber nur dann verwerthet werden, wenn vorher schon das Leuchten der Dämpfe oder die grüne Flammenfärbung beobachtet worden. Kleine Mengen von Phosphorsäure könnten durch Uebespritzen aus dem Untersuchungsobjecte ins Destillat gelangt sein [1]).

§. **563.** Soll eine quantitative Bestimmung des Phosphors mit einem Theile des Objectes vorgenommen werden, so verfährt man, nach Fresenius und Neubauer, wie beim Mitscherlich-Scheerer'schen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass das Destillat auf den Boden eines kleinen tubulirten Kolbens geleitet wird, in dem sich etwas Wasser befindet und der weiter mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist. In letzterer befindet sich neutrale Silberlösung. Die Destillation wird 2—$2^1/_2$ Stunden fortgesetzt; während der feste Phosphor in dem Kochfläschchen zurückbleibt, werden die Dämpfe desselben in der U-förmigen Röhre zurückgehalten. Man erhitzt später, indem man den Kohlensäurestrom andauern lässt, den Kolben, bis aller Phosphor ausgetrieben und in die Silberlösung übergeführt worden. Wäre bei der ersten Destillation etwas Phosphorsäure mechanisch mit übergerissen worden, so müsste diese im Kolben zurückbleiben. Nur wenn reichlich fester Phosphor im Destillate gewesen, kann diese Phosphorsäure übersehen und der Inhalt des Kolbens ohne Weiteres mit dem Inhalte der U-förmigen Röhre gemischt werden. Der Inhalt der U-förmigen Röhre (resp. mit dem Inhalte des Kolbens gemischt) wird mit Königswasser oxydirt, nach längerer Zeit das Chlorsilber abfiltrirt, im Filtrate aber die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag unter den

---

[1]) Hoffmann, Anal. d. Ch. et Pharm., B. 125, p. 121, behauptet, dass das wässrige Destillat eines phosphorhaltigen Gemisches, mit Schwefelammonium im Wasserbade verdunstet, mit Eisenchlorid eine vorübergehend schön violette Färbung gebe. Vor Anwendung dieser Reaction muss aber gewarnt werden, da, wie Versuche von Huppert und Specht ergeben haben, die Färbung auch bei Abwesenheit von Phosphor eintritt. Vergl. ibid., B. 126, p. 252 und 372.

schon früher besprochenen Cautelen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als phosphorsaure Magnesia gewogen. 100 Theile phosphorsaure Magnesia entsprechen 27,928 Theilen Phosphor. Auch durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd könnte der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt werden. Selbstverständlich erhält man bei der quantitativen Bestimmung immer nur einen Theil des angewendeten Phosphors. Der Chemiker kann demnach nur entscheiden, ob die während der Untersuchung noch vorhandene Phosphormenge hinreichen würde, den Tod herbeizuführen oder nicht.

§. **564.** Hat man Phosphor nachweisen können, so ist es oft von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Form dasselbe angewendet worden. Man hat hier namentlich die Zündmasse der Streichhölzchen und den zur Vergiftung von Ratten verwendeten Phosphorbrei ins Auge zu fassen. Für erstere ist beachtenswerth, dass sie meistens auch Bleisuperoxyd (Mangansuperoxyd und Mennige) enthält, auf deren Nachweisung man es anlegen könnte. Es ist dieser Umstand in vielen Fällen besser zu verwerthen, als der Schwefelgehalt, den die abgekratzte Zündmasse sehr häufig, aber nicht immer, zeigt. Selbst wenn man Schwefel darthun könnte, ist zu berücksichtigen, dass sehr viele Apotheker zur Phosphorlatwerge den Phosphor nicht als solchen verwenden, sondern in einer weichen Verbindung mit Schwefel. Sehr häufig wird auch zu solcher Phosphorlatwerge grobes Senfmehl zugesetzt, und dieses kann in der That mitunter auf den rechten Weg leiten. Namentlich sind zur Erkennung des Senfsamens die unmittelbar unter dem farblosen Epithel gelegenen, radial gestreckten, dickwandigen rothbraunen Zellen der äusseren Samenhaut beachtenswerth [1]).

§. **565.** Der käufliche Phosphor kann mit Arsen verunreinigt sein, was ebenfalls zu beachten ist, für den Fall man bei einer Phosphorvergiftung auch Spuren jenes Elementes darthun könnte.

§. **566.** Wenn bei Befolgung der Dussard-Blondlot'schen Methode phosphorige Säure und unterphosphorige Säure zu Irrthümern Anlass bieten können, so ist doch zu bemerken, dass diese bei Befolgung der Mitscherlich'schen Methode keine leuchtenden Dämpfe entwickeln und dass sie in sehr beträchtlichen Dosen ertragen werden, ohne Vergiftungssymptome, ähnlich denen des Phosphors, hervorzubringen. Beide Säuren zeichnen sich durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, aus. Sie reduciren manche Salze der schweren Metalle (Gold-, Silber-, Kupfersalze). Beim Erhitzen der concentrirten Säure oder ihrer Salze bildet sich verbrennlicher Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure (und — bei der unterphosphorigen Säure — freier Phosphor). Zu medicinischen Zwecken wird namentlich der unterphosphorigsaure Kalk, das unterphosphorigsaure Natron und Eisenoxydul benutzt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser löslich, das Natronsalz auch in Alkohol. Wäre ein-

[1]) Vergl. Berg, Anat. Atlas. T. XXXXVI.

mal ein Phosphormetall, wie Phosphorkalium, Phosphornatrium, Phosphorealcium, zu einer Vergiftung benutzt, so darf man nicht hoffen, im Magen- oder Darminhalte, auch nicht einmal im Erbrochenen etwas von diesen Substanzen vorzufinden. Bekanntlich zersetzen sich diese sogleich, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, indem (selbstentzündlicher) Phosphorwasserstoff entsteht. Es müsste schon sehr künstlich verfahren werden (etwa indem die mit Oel abgeriebene Substanz schnell verschluckt würde), um diese Verbindungen unzersetzt in den Magen zu bringen. Dann würde ein starkes Aufstossen des durch seinen widerlichen Geruch so stark charakterisirten Phosphorwasserstoffgases nicht ausbleiben. Durch Inhalation des Phosphorwasserstoffs soll einmal eine Vergiftung versucht worden sein. Die Vergiftung selbst würde an der Leiche chemisch wohl nicht constatirt werden können, so unzweifelhaft man auch sonst in einem Luftgemische schon kleine Mengen dieses Gases durch den Geruch, durch die Reduction von Silber-, Kupfer- und Goldsalzen, die unter Einfluss des Gases erfolgt, erkennen kann. Den Umstand, dass beim Kochen von Phosphor mit alkalischen Flüssigkeiten (verdünnter Kalilauge) neben unterphosphorigsaurem Salz gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, der aus Goldchloridlösung Gold abscheidet und selbst zu Phosphorsäure wird, hat Wiggers früher zur Nachweisung des Phosphors benutzt [1]), indessen bietet auch diese Methode augenblicklich keine Vortheile mehr vor den oben besprochenen dar.

§. **567.** Alles über den Phosphor Gesagte gilt nur von dem sogenannten gewöhnlichen farblosen Phosphor.

Derselbe ist bei niederer Temperatur fest, spröde, zwischen 15°—20° wird er wachsweich [2]). Er kommt im Handel meistens in Cylindern von etwa ½ Zoll Dicke vor. Bei + 10° hat er das spec. Gew. = 1,826—1,840. Aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in Formen des regulairen Systems (Rhombendodecaëdern, Würfeln und Octaëdern); sein Schmelzpunkt liegt bei 44°,3; er geht dabei unter starker Ausdehnung in eine lichtbrechende, farblose Flüssigkeit über. Unter Wasser, besonders aber unter schwacher Alkalilauge erstarrt er oft erst weit unter der Schmelztemperatur. Der Siedepunkt liegt bei 290°; Phosphordampf ist farblos und hat das spec. Gewicht = 4,284. Uebrigens verflüchtigt sich der Phosphor, wie schon oben erwähnt, leicht mit Wasserdämpfen und noch unter 0° verdunstet er langsam. In Wasser ist der Phosphor sehr schwer löslich [3]), etwas leichter in Weingeist. Aether löst etwa 1/240 seines Gewichtes (Aether phosphoratus), Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen mehr (das in der Medicin benutzte Ol. Terebinthinae phosphoratum enthält auf die Unze etwa 7 Gran), fette Oele lösen etwas weniger, als die ätherischen (das Linimentum s. Oleum phosphoratum der Pharmacopoe soll in einer Unze Mandel- oder Provenceröl 5 Gran Phosphor enthalten). In Chloroform, Benzin, namentlich aber in Schwefelkohlenstoff ist Phosphor leicht löslich. Unter Wasser aufbewahrt, überzieht sich der Phosphor mit einer weissen, undurchsichtigen Kruste. Unter Einfluss des Lichtes

---

[1]) Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie f. 1854, p. 84.

[2]) Sehr wenig beigemengter Schwefel macht ihn auch bei höherer Temperatur spröde.

[3]) Wasser löst etwas Phosphordampf, der seinerseits wieder allmählig zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt wird.

wird er rothgelb. Längere Zeit bei Luftabschluss auf 233°—267° erwärmt, geht er in die rothe (sogenannte amorphe) Modification über. An der Luft oxydirt sich der Phosphor schnell unter Ausstossung leuchtender Dämpfe zu phosphoriger Säure. Oft reicht die dabei frei werdende Wärme hin, die noch unoxydirte Masse zu entzünden, die dann mit gelbrother Flamme zu Phosphorsäure verbrennt. Die Entzündungstemperatur des Phosphors liegt in der Nähe von 60°. Bei Berührung mit der Luft verwandelt er den Sauerstoff derselben in Ozon; letzteres kann durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden. Der dabei auftretende sogenannte Phosphorgeruch muss jedesfalls theilweise dem Ozon zugeschrieben werden. Die weissen Nebel, welche bei dieser Gelegenheit entstehen, enthalten salpetrigsaures Ammoniak. Mit dem Schwefel lässt sich Phosphor in den verschiedensten Verhältnissen verbinden. Einzelne der Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur weich; auch mit Selen, mit Chlor, Brom, Jod vereinigt er sich mit mehr oder minder grosser Energie. Mit vielen Metallen combinirt er sich zu Phosphormetallen, die theilweise (namentlich solche mit Leichtmetallen) durch Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt werden. Mit Kali- und Natronlauge erwärmt (auch mit alkoholischer), liefert er unterphosphorigsaures Salz und Phosphorwasserstoff. Mit festem Kali, Natron, Baryt oder Kalk zusammen erhitzt, giebt es ein Gemenge von Phosphormetallen und Salzen der unterphosphorigen (resp. durch secundäre Zersetzung — Phosphor-) Säure. Phosphor in Substanz oder Phosphordämpfe in die Lösungen von Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber-, Kupfersalzen geleitet, bringen ebenso, wie der gasförmige Phosphorwasserstoff — hier unter Bildung von Phosphorsäure — Reduction und Abscheidung von Metall, resp. Phosphormetall hervor.

Der rothe Phosphor kommt als rothbraunes Pulver in den Handel. Er leuchtet nicht und riecht nicht beim Liegen an der Luft, gilt für luftbeständig [1]) und nicht giftig. Sein spec. Gew. ist = 2,1. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst er sich nicht. Er schmilzt erst weit höher, als der gewöhnliche Phosphor, und geht, bis auf 280°—290° erhitzt wieder in die gewöhnliche Modification über. Leicht reducirbare Metallsalze zersetzt der rothe Phosphor, wie gewöhnlicher.

Einige andere Modificationen des Phosphors, wie z. B. die schwarze Thenard'sche, haben vorläufig für uns noch kein Interesse.

---

[1]) Beim Aufbewahren an der Luft scheint er aber doch sehr langsam zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt zu werden. In Folge der Entstehung dieser letzteren wird er allmählig feucht, sauer reagirend.

Alphabetisches Register.

Seite

Abscheidungsmethoden für Gifte, Allgemeines . . . 8 und 35
Acetum glaciale 334
- plumbicum 113
Acidum aceticum 334
- arsenicosum 67
- citricum 337
- hydrochloratum s. muriaticum 330
- hydrocyanatum s. borussicum s. zooticum . . 361
- nitricum s. azoticum . 328
- sulfuricum 326
- tartaricum 335
Acolyctin 287
Aconellin 287
Aconitin, Abscheidung 222, 245 u. 287
- Eigenschaften 288
- Unterscheid. von Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin 288
- Unterscheid. von Kodein 302
- Unterscheid. von Morphin 300
- - von Physostigmin 293
- Unterscheid. von Thebain und Papaverin . . . 303
- Vorkommen u. Wirkung 286
Acten, Einsicht in dieselben . . 5
Aerugo crystallisata, destillata et nobilis 123
Aether . . . . . 204 u. 206
- aceticus 207
- als Reagens 14
- Arans 204
Aetherische Oele . . . 201 u. 212
Aetzammoniak . . . . 185 u. 190
Aetzbaryt 174
Aetzkalk . . . . 176, 182 u. 183
Aetzkali u. Aetznatron . 178 u. 183
Aetzsublimat . . . . . 92 u. 103
Agaricum . . . . . 209 u. 210
Alaun . . . . . 168 u. 170

Seite

Algarothpulver 83
Alizarintinte 153
Alkalien, freie und ätzende 170, 176, 181 u. 182
- kieselsaure 176, 178 u. 185
- kohlensaure 176, 178 u. 183
- saure kohlensaure . . 184
Alkalihydrate 176
Alkalische Erden 170
Alkalisulfurete . . 176, 178 u. 185
Alkaloide . . . . . 213 u. 214
- flüchtige 191
- physikalische Eigenschaften . . . 241 u. 242
- Verhalten gegen Gruppenreagentien . 225 u. 226
- Verhalt. geg. Lösungs- u. Fällungsmittel 240 u. 241
- quantit. Bestimmung 247
Alkohol . . . . . 201, 204 u. 206
- als Reagens 14
- sulfuris 207
Aloe . . . . . 209 u. 219
Alumen ammoniacale, cubicum, kalicum et ustum 170
Aluminium 166
Amidische Substanzen, flüchtige 191
Ammoniak . . . . . 187 u. 189
- arsenigsaures u. arsensaures 40
- alaun . . . . 166 u. 170
- als Reagens 17
- bernstein-, essig-, kohlen-, schwefelsaures 186 u. 190
- kali, weinsaures . . 337
- in Luftgemischen u. im Hydr. amid. bichlor. 189
- molybdänsaures als Reagens (Anm.) . . 169
- quantitat. Bestimmung d. freien 189
- salpeters. als Reagens 17

Seite
Ammoniumchlorid 186
- carbonicum purum u. pyro-oleosum 191
- quantitative Bestimmung 187
Amygdalin 362
Amylalkohol als Reagens . . 18
Amylum jodatum 395
Anacardia 355
Anaesthetica 201
Anemonin, Anemoninsäure und Anemonol 355
Anilin . . . . . 192, 195 u. 196
- Abscheidung aus Gemengen 196 u. 217
- farben, 40, 93, 192, 198 u. 199
- Unterscheid. von Coniin und Nicotin 312
- Unterscheid. von Strychnin . 197
Antiar . . . . . (Anm.) 265
Antiarin . . . . . (Anm.) 266
Antimon . . . . . 73 u. 74
- Fällung durch Schwefelwasserstoff . . . 38 u. 75
- quantitative Bestimmung 83
- Untersch. von Arsen 57—60 u. 78 u. 79
- Untersch. von Chrom . . 163
- - - Kadmium . 140
- - - Kupfer . . 133
- - - Quecksilber 105
- - - Silber . . 109
- - - Wismuth . 138
- - - Zinn 79, 85 u. 86
- chlorid 82
- ige Säure 80
- oxyd . . . . . 80 u. 81
- zinnober 81
Antimonium 79
- crudum 82
- diaphoreticum ablut. et non abl. . . . . 81 u. 82
- oxydatum 80
Aqua Amygdalarum . . 361 u. 369
- Cerasorum 361
- coerulea 123
- fortis 328
- Goulardi 113
- Laurocerasi . . . 361 u. 369
- Pruni Padi 361
- Pulsatillae 355
Argentan 148
Argentum nitricum . . 105 u. 110
Arsen . . . . . 39 u. 40
Arsenbisulfid 71
- esser 41
- haltige Farben und damit decorirte Räume 45
- in Wismuthpräparaten . . 138
- quantit. Bestimmung . . . 71
- rothes 71

Seite
Arsentrisulfid 71
Arsen, Unterschied v. Antimon 57—60, 64, 65, 78 u. 79
- - v. Chrom . . 163
- - - Kadmium . 140
- - - Kupfer . . 134
- - - Quecksilber 60 u. 105
- - - Silber . . . 109
- - - Wismuth . 138
- - - Zinn 79 u. 85—87
- Verwechslung mit schwefelig. und seleniger Säure . . 60
- wasserstoff . . . . 40 u. 45
Arsenige Säure . . . . 67 u. 69
Arsensäure 70
Arsensaure Salze . . . 70 u. 71
Atropasamen 285
Atropin . . . . 222, 245, 278 u. 279
- Unterschied von Aconitin . 288
- - v. Brucin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Emetin, Strychnin 284
- - - Kodein . . . 302
- - - Morphin . . . 300
- - - Narkotin . . 301
- - - Physostigmin . 293
- - - Thebain u. Papaverin . . . 303
Auripigment 71
Aurum muriaticum natronatum . 89

Baccae Cocculi 356
Baryt Actz-, kohlensaurer, salpetersaurer . . . . . 171 u. 175
- chromsaurer 162
Baryum . . . . . 171 u. 172
- Chlor- . . . . 171 u. 175
- Untersch. von Strontium u. Calcium 174
Bedeutung gerichtl. chem. Untersuch. 6
Benzin . . . . . (Anm.) . 192
- als Reagens 18
Berberin . . . 223, 244, 275 u. 276
- Untersch. von Brucin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Caffein, Cubebin. Piperin, Strychnin, Theobromin . 276
- Untersch. von Morphin . 300
- - - Narcein . 301
Berlinerblau . . . . 366 u. 372
Bier auf Pikrinsäure 341
- - Pikrotoxin 356
Bismuthum nitricum basicum s. praecipit. 135
Bittermandelwasser 361
- Oel in Aqua Amygdalarum . . . 369

Seite

Bittermandelöl auf Nitrobenzin 194
Bitter Welters- und Indigo- . . 341
Blaue Tinte mit Oxalsäure . . 372
Blausäure 361 370
Blauschillerstoff d. Atropa . 285
Blau Turnbulls 366
Blei . . . . . 111—122
- als Haarfärbemittel 113
- folie als Emballage . 112 u 113
- geräthe zu Speisen 112
- glasur . . . . , . 113 u. 118
- glätte 120
- in käufl. Zinn . . . . 84 u. 87
- oxyd . . . . . 113 u. 120
- - basisch essigsaures und kohlensaures . 113 u. 121
- - chromsaures 113, 121, 162, 164 u. 165
- - essigsaures . . 113 u. 121
- - phosphorsaures . 113 u. 121
- - salpetersaures . 113 u. 121
- - schwefelsaures 121
- - - Unterschied von schwefelsaurem Baryt (Anm.) 175
- quant. Bestimmung 122
- röhren zu Wasserleitung. 112 u. 117
- schrot zum Reinigen v. Flascheu 112
- silicate 113
- superoxyd . . . . 113 u. 121
- Untersch. von Kadmium . . 141
- - - Kupfer . . . 133
- - - Wismuth . . 138
- Verhalten gegeu Wasser . . 111
- weiss im Mehl 113
- zucker 113
- - im Wein . . 113 u. 118
Blue pils 93
Blutlaugensalz, gelbes u. rothes, 361, 366, 371 u. 372
Boraxweinstein 377
Branntwein mit Kupfer . . . 130
Braunschweigergrün . . . 123
Brechweinstein 81
- neben Strychnin 255
Bremerblau . . . . . 123 u. 133
Brod auf Alaun 168
- - Kupfervitriol 130
Brom . . . . . 387, 391 u. 392
- ide 394
- jod . . . . . 395 u. 400
- kalium 394
- natrium 394
- neben Jod 399
Bromüre d. Zink u. Kadmium . 394
Bromum chloratum 394
Brucin . . . . 222, 223, 245—262
- neben Strychnin 256, 261 u. 262
- quant. Bestimmung . . . 262
- Untersch. v. Atropin und Hyoscyamin . 284

Seite

Brucin, Untersch. v. Berberin . . 270
- - - Chinin, Chinidin, Cinchonin 272
- - - Emetin . . 277
- - - Morphin . . 300
- - - Narkotin . . 301
- - - Nicotin und Coniin . . 311
- - - Veratrin . . 291
Bulbus Scillae 355
Butter auf Chromgelb zu unters. 165
Butyrum Antimonii 82

Caesium 180
Caffein 221 (Anm.), 223, 243, 271 und f. S.
- stört es die Strychninreact. 256 u. 271
- Untersch. von Berberin . 276
- - - Colchicin . 314
- - - Morphin . 309
Calcaria s. Calx viva s. caustica 183
- sulfurato stibiata . . . 82
Calcium 176
- Schwefel- 185
- Unterschied von Baryum und Stroutium . . . 174
Calomel 92, 94, 103
Cambogiasäure 211
Camphor 213
Caniramin 258
Canthariden Flügeldecken . . 354
- flüchtiger Stoff derselben 355
Cantharidin . 221 (Anm.), 346—355
- in Liebestränkeu . . 354
- Untersch. von anderen Vesicantieu . . . 354
- Uutersch. v. Sautonin 361
Capita Papaveris 305
Capsicin 211
Carboneum sulfuratum 207
Cardol 355
Causticum vienneuse 183
Ceratum viride 123
Cerussa . . . . . 113 u. 121
Charakteristische Eigeusch. der Metallgifte 39
Chilisalpeter 177
Chinaalkaloide . . . 266 u. 270
Chinidin 222, 245 u. f. S., 266, 268
- Untersch. v. Acouitin . . 288
- - - Atropin . . 284
- - - Kodein . . 302
- - - Morphin . . 300
- - - Physostigmiu 293
- - - Thebain und Papaverin . 303
Chinin 222, 245 u. f. S., 266 u 267
- arsensaures u. arsenigsaures 40

Seite
Chinin, stört es die Strychninprobe? 256 u. 270
- Untersch. v. Atropin (Hyoscyamin) 284
- Untersch. v. Berberin . . 273
- - - Brucin . . . 270
- - - Chinidin und Cinchonin . 270
- - - Coniin u. Nicotin . . . 311
- - - Emetin . . 277
- - - Kodein . . 302
- - - Morphin . . 299
- - - Veratrin . . 291
Chinoidin 270
Chlor . . . . . 387, 388 u. f. S.
- neben Brom 393
- neben Jod 398
Chlorblei 121
Chlorbrom 394
Chloride 390
Chlorjod . . . . . 395 u. 400
Chlorkalk . . . . . 388 u. 390
Chloroform . . . . . 202 u. 203
Chlorsaures Kali 390
Chloruntersalpetersäure . . 375
Chlorwasser . . . . 388 u. 390
Chlorzink 143
Chrom . . . . . 162 u. f. S.
- gelb . . . . . 121 u. 164
- orange . . . . . 121 u. 165
- oxyd 163
- roth . . . . . 121 u. 165
- säure . . . . . 162 u. 164
- Untersch. von anderen Metallen 163
Chrysalin 198
Chrysaminsäure 344
Chrysophansäure Untersch. v. Pikrinsäure 343
Cicuta virosa . . . . (Anm.) . 307
Cinchonidin 270
Cinchonin 222, 245 u. f. S., 266 u. 269
- stört es die Strychninprobe? 256
- Untersch. v. Aconitin . . 288
- - - Atropin . . 284
- - - Berberin . . 276
- - - Kodein . . 302
- - - Morphin . . 300
- - - Physostigmin 293
- - - Thebain und Papaverin . 303
Cinereс clavellati 184
Cinis Antimonii 81
Citronensäure . . . . . 337—339
- Untersch. v. Weinsäure 339
Cobaltum 67
Cochenilleroth 40
Seite
Cochenilletinctur als Reagens (Anm.) 167
Cocculi indici 356
Coerulcum berolinense et parisiense 372
Cognac 208
Colchicein 313
Colchicin . . . 222, 244, 312—314
- Untersch. v. Caffein, Cubebin, Veratrin, Delphinin 314
Collidin 217
Colocynthin 211
Coloquinten . . . . . 209 u. 210
Conhydrin . . . . . (Anm.) 307
Coniin 217, 222, 245 u. f. S., 306—311
- Untersch. v. Anilin, Brucin, Chinin, Curarin, Emetin, Nicotin, Papaverin, Strychnin, Veratrin 311
Coniumfrüchte 311
Controlleuntersuchungen . 3
Convolvulin 210
Corpus delicti 3
Cremor tartari 335
- - solubilis 337
Crocin 211
Crocus Antimonii 81
- metallorum 73
Cubebin . 221 (Anm.), 223, 244, 273 u. 274
- Untersch. v. Berberin . 276
- - - Colchicin . 314
Cuprum oxydatum Rademacheri 123
- sulfuricum 123
Curare 263
Curarin . . 222, 247, 263 u. f. S.
- Untersch. v. Strychnin . 257
- - - Coniin . . . 311
- - - Morphin . . 300
- - - Narkotin . . 304
Cyan . . . . . 361 u. f. S.
- doppelverbindungen 361 u. 366
- gold . . 89, 90, 366, 368 u. 371
- in 198
- kalium . 361, 366, 368 u. 370
- - neben Blutlaugensalz 366
- kupfer in Branntwein . . . 125
- natrium 366
- quecksilber 93, 95, 361, 366, 368 u. 371
- silber . . 105, 366, 368 u. 371
- wasserstoff 361
- zink . . 361, 366, 368 u. 370

Dalleiochin 198
Daturasamen 285
Daturin 278
Delphinin 222, 223, 244, 245 u. 306
- Untersch. v. Colchicin 314

Seite

Dextrin, stört es die Strychninprobe? 255
Dialyse 22
Digitalin 221 (Anm.), 223, 244, 245, 317 u. f. S.
Digitalinum fluidum 318
Dulcamarin 314

Eau de Javelle . . . . 388 u. 390
- - Labarraque . . 388 u. 390
Ecbolin 322
Einleitung 1
Eintheilung des Untersuchungsobjectes 10
Eisen . . . . . 47, 152 u. f. S.
- basisch kohlensaures . . . 175
- chlorid als Reagens 17 und Chlorür . . 153, 154 u. 158
- doppelcyanüre 154, 361 u. 366
- jodür . . . . . 154 u. 401
- metallisches 157
- oxyd . . . . . 156 u. 158
- - hydrat . . . 153 u. 158
- - phosphorsaures, pyrophosphors., essigsaur. 158
- - salpetersaures u. schwefelsaures . . 154 u. 158
- oxydul 156
- - schwefelsaures 153 u. 157
- quantitative Bestimmung . 159
- Schwefel- 153
- Untersch. v. Chrom . . . 163
- - - Kupfer 134 u. 158
- - - Nickel- und Kobalt 152 u. 158
- - - Thonerde, Phosphorsäure, Manganoxydul u. Zinkoxyd. . . . 158 u. 159
- vitriol . . . . . 153 u. 157
- - mit Kupfer, Blei, Zink, Arsen verunreinigt 153
Elaterin 311
Elaylchlorür 204
Elephantenläuse 355
Emetin . . 222, 245, 246, 276 u. 277
- Untersch. v. Atropin (Hyoscyamin) 284
- - - Brucin, Chinin, Strychnin und Veratrin . . 277
- Untersch. v. Morphin . . . 298
- - - Narkotin . . . 301
- - - Nicotin u. Coniin 311
Emplastrum Cantharidum . . 346
- Cerussae 121
- plumbicum 113
- stibiatum 73
Erdmanns Alkaloidreagens (Anm.) 237
Ergotin 322
Ergotinum 322

Seite

Eserin 292
Essig, kupferhaltiger 124
- äther . . . . . 204 u. 207
- säure . . . . . 334 u. f. S.
- - als Reagens 16
Euphorbium 355
Exhumirte Leichen 4

Faconrum 208
Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff etc. 37
Ferrifcrrocyanid 372
Ferrocyanzink . . . 361 u. 372
Ferro-ammonium sesquichloratum 158
- kali tartaricum 158
Ferrum carbonicum . . 157 u. 158
- chloratum s. muriaticum 158
- hydrogenio reductum . . 157
- oxydatum hydricum . . 158
- oxydulatum nigr. . . . 157
- sesquichloratum 158
Filtrirpapier 18
Firnisse 121
Fliegengift 67
- stein 67
Flores Cinae 349
- Zinci . . . . . 142 u. 146
Fluorsilicium 374
Fluorwasserstoff 374
Flusssäure 374
Fragen f. d. chem. Experten . . 5
Fröhde's Reagens 237
Fuchsin 198
Fusel . . . . . 207 u. 208

Galizienstein 141
Gentianabitter von Pikrotoxin zu untersch. 356
Gerbsäure gegen Alkaloide . . 234
Gifte im Thierkörper 4
Glätte 120
Glas, bleihaltiges 121
Glasgalle, arsenhaltige . . . 40
Glonoin 201
Gold . . . . . 89 u. f. S.
- chlorid 89
- - gegen Alkaloide . . 232
- doppelchloride der Alkaloide 232
- glätte 120
- in Flüssigkeit zur galvanisch. Vergoldung 91
- oxydul-Natron, unterschwefligsaures 89
- salz von Fordos u. Gélis . 89
- Schwefel- 82
- Unterschied von Arsen . . 105
- - - Silber . . 109
- - - Wismuth . 138
Gratiolin 322

Seite

Grün, Braunschweiger, Berg-, Mitis-, Neuwieder, Scheele's, Schwedisches, Schweinfurter 40 u. 123
- span 123
Gummigutti 211
Gutti 211

Haare mit Blei gefärbt 113
- - Silber gefärbt 105 u. 107
Hahnemann's Weinprobe (Anm.) 118
Halogene Metalloide 387
Hanf, indischer . . . . (Anm.) 305
Harzige Substanzen 209
Haschisch u. Hunjah . (Anm.) 305
Havannabraun 198
Heftpflaster 120
Helleborin und Helleborëin (Anm.) 291
Hepar Antimonii 73
Höllenstein 105
- flecken 106
Hopfenbitter, Untersch. von Pikrotoxin 356
Hydrargyrum amidato bichloratum . . . . 93, 103 u. 189
- bichloratum 92
- chloratum corrosivum . . 92
- - mite 92
- cum creta 93
- jodatum flavum u. rubrum 93
- muriaticum corrosiv. u. mite 92
- oxydatum . . . 92 u. 102
- praecipitatum album . . 103
- - rubrum 90 u. 102
- santonicum . . (Anm.) 359
- sulfurato stibiatum (Anm.) 90 u. 103
Hydrastin . . . . . (Anm.) 275
Hyoscyamin . . 222, 246, 278, 285
- Untersch. v. Aconitin . . 288
- - - Kodein . . 302
- - - Morphin . . 300
- - - Narkotin . . 301
- - - Papaverin u. Thebain . . 303
- - - Physostigmin 293
Hyoscyamussamen 285

Jalapenharz 209
Jamaicin . . . . . (Anm.) 275
Jatropha Manihot 362
Jaune brillante 139
Jervin . . . . . 289 u. 291
Jod . . . . . 387, 395 u. f. S.
Jodäthyl 401
Jodammonium, -kadmium, -kalium, -magnesium, -natrium, -zink 395, 400 u. 401
Jodarsen 40
Jodblei . . . . . 113 u. 401

Seite

Jodflecken 399
- glycerin 395
- kalium gegen Alkaloide . . . 232
- inc u. Jodum 395
- quecksilber . . . 93, 95 u. 395
- schwefel . . . . . 395 u. 400
- solution Lugols 395
- tinctur . . . . . 395 u. 400
Iridiumchlorid gegen Alkaloide 232

Kadmium . . . . . 139 u. 140
- Brom-, Chlor-, Jod-, Schwefel- 139
- oxyd, schwefelsaures . 139
- quantitat. Bestimmung 141
- Untersch. v. Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismuth, Zinn 140 u. 141
Kakodylsäure 40
Kali . . . . . 176, 177 u. 179
- alaun 166
- antimonsaur. als Reagens (Anm.) 180
- arsenigsaures u. arsensaures . 40
- borussicum s. zooticum . . . 371
- carbonicum 183
- causticum s. hydricum . . . 183
- chlorsaures 176, 177, 178 u. 390
- chromsaures, neutrales u. zweifach . . . . . 162 u. 164
- chromsaures, als Reagens . . 233
- hydrat 183
- - als Reagens 17
- kohlensaures u. saures kohlensaures . . . . . 183 u. 184
- nitricum 177
- pikronitricum 341
- quantitative Bestimmung . . 179
- salpetersaures 177
- - als Reagens . . 17
- tartaricum 337
- - boraxatum . . . 337
- weinsaures neutral. und saures 335—337
Kalium bromatum 394
- cyanatum 371
- eisencyanid und -cyanür 371 u. 372
- - u. -cyanür gegen Alkaloide 231
- eisencyanür als Reagens 17
- ferrocyanatum 371
- ferrocyanidum 372
- jodatum 400
- kadmiumjodid gegen Alkaloide 228
- kupfercyanür gegen Alkaloide 230
- platincyanür gegen Alkaloide 230

Seite

Kaliumquecksilberjodid geg. Alkaloide 227
- silbercyanid gegen Alkal. 230
- wismuthjodid - - 228
- zinkjodid - - 229
- präparate . . . 176 u. 177
Kalk 182
- chromsaurer 162
Kartoffel 314
Kautschuk mit Zinkoxyd 142 u. 146
Kermes minerale 82
Kieselfluorwasserstoff . . 374
Kirschlorbeerwasser . . . 361
Kirschwasser . . . . 361 u. 362
Knallquecksilber 93
Kobalt . . . . . 67, 148 u. f. S.
- Unterschied von Eisen . . 152
- - - Zink 149 u. 152
Kodein 222, 246, 247, 294, 297 u. f. S.
- Untersch. v. Aconitin, Atropin, Chinidin, Cinchonin, Physostigmin 302
- Unterschied v. Morphin . . 302
- - - Papaverin u. Thebain . 303
Königsgelb 40
Kohlenoxyd . . 380, 381 u. 382
Kohlensäure 375
- im Blute 376
- in Luftgemengen . 376
Kohlenstiekstoffsäure . . . 341
Kokkelskörner 358
Kreosot 344
- aus Buchentheer . . . 346
Kresylalkohol 346
Kupfer . . . . . 122 u. f. S.
- als Reagens 18
- chlorid, basisches 123
- gruppe, Untersch. v. Chrom 163
- hammerschlag 123
- in eingemacht. Früchten etc. 129
- in Branntwein, Nahrungsmitteln, Medicamenten . 130
- legierungen 123
- metallisches 132
- metallisches, Verh. gegen Wasser, Ammoniak, Alkohol, Fette, verd. Säuren, Luft etc. . 124, 125 u. 133
- oxyd . . . . . 123 u. 133
- - arsenigsaures . . . 40
- - basisch, kohlensaures und essigsaures . . 123
- - chromsaures 162
- - hydrate 123
- - kohlensaur., phosphorsaures, arsenigs., schwefelsaures, essigsaures 123 u. 133
- oxydul . . . . 123 u. 133
- quantitative Bestimmung . 134

Seite

Kupferrauch 141
- schmiede, grüne Färb. ihrer Haare . . . . (Anm.) 125
- Unterschied von Antimon, Arsen, Blei, Quecksilber, Silber, Zinn . . 133 u. 134
- Unterschied von Eisen 134 u. 158
- - - Kadmium 141
- - - Nickel . . 151
- vitriol 123
- - im Brod 130

Lactucarium . . . . (Anm.) 305
Lärchenschwamm . . 209 u. 210
Landolfi's Aetzpaste 89
Lapis divinus 123
- infernalis 105
Limatura Martis 157
Linimente mit Ammoniak . . 195
Liquor ammonii caustieus, spirituosus et vinosus 190
- arsenicalis Bietti u. Fowleri 40
- Dzondii 186
- ferri acetici u. sesquichlorati 158
- fumans Libavii 84
- kali caustici 183
- stibii chlorati s. muriatiei 74 u. 83
Lithargyrum . . . . 113 u. 120
Lithium 180
Lutidin 217
Lycoctin 287
Lyonerroth u. -blau 198
Lytta vesieatoria u. Pallasii . . 366

Magentaroth 198
Magnesia als Antidot 184
- - Reagens 17
- mixtur als Reagens (Anm.) 60
- Untersch. von Mangan . 162
Mandeln 362
Mangan . . . . . 159 u. f. S.
- oxyd 162
- quantit Bestimmung . . 161
- superoxyd 161
- Untersch. von der Arsen-, Kupfer-, Zinkgruppe . 160
- Unterseh. von Chrom . . 163
- - - Magnesia . 162
Marasquino 362
Massieot 120
Mekonsäure 340
Meloe 346
Menispermin 356
Mennige . . . . . 113 u. 121
Mercurialin . . 217 u. (Anm.) 312
Mercurius corrosivus . 92 u. 103
- solubilis Hahnemanni 93 u. 102

Seite

Merktinte 105
Messing 142
Metallgifte, Aufsuchung in Gemengen 27
Metamorphin . . . . (Anm.) 294
Metawolframsäure gegen Alkaloide 226
Methode v. Danger u. Flandin 32 u. 33
- - Dragendorff 221
- - Duflos-Hirsch . . . 32
- - Erdmann-Uslar . . . 219
- - Fresenius-Babo . . 27
- - Graham 32
- - Husemann . (Anm.) 219
- - Otto 31
- - Prollius . . (Anm.) 219
- - Rodgers u. Girdwood (Anm.) 218
- - Schneider 31
- - Schneider u. Fife . . 32
- - Stas 216
- - Siebold-Wöhler . . 33
- - Thomas . . (Anm.) 219
- - Wöhler 31
Methylalkohol . . . 207 u. 208
- coniin . . . . . (Anm.) 307
- u. Aethylstrychnin . . . 255
Mineralsäuren 324
Minium 113
Mirbaneessenz 192
Mohnfrüchte . . . . 294 u. 305
Molybdän 92
Morphin . 222, 223, 247, 294 u. f. S.
- Untersch. v. anderen Alkal. 299
- - - Salicin (Anm.) 274
- - - - Sanguinarin, Populin, Syringin, Papaverin und einem Alkaloide des Chelidonium 299
- Untersch. v. Kodein . . . 302
- - - Narkotin . . 301
- - - Strychnin . . 258
- - - Solanin . . . 316
Mutterkorn 322
Mylabris 346
Myrrha . . . . . 209 u. 210

Napellin . . . . . (Anm.) 287
Naphta aceti 207
Narcein 223, 224, 244, 245, 297 u. f. S.
- Untersch. von Berberin u. Curarin 304
Narkotin 217, 222, 223, 245, 246, 300 u. f. S. 307
- im Akonit 287
- Untersch. von anderen Alkaloiden 301
Natrium . . . 176, 178, 180 u. f. S.
Natron, arsensaures u. arsenigsaur. 40
- hydrat 183

Seite

Natronhydrat als Reagens . . 17
- kali, kohlensaures (Anm.) 173
- - weinsaures 337
- kohlensaures und saures kohlensaures . . 184 u. 185
- salpetersaures 177
- - - als Reagens 17
Natrum causticum s. hydricum . 183
- nitricum 177
- santonicum . . (Anm.) 359
Neusilber . . . . . 142 u. 148
Nickel . . . . . 148 u. f. S.
- Untersch. von Eisen . . . 152
- - - Kobalt 150—152
- - - Kupfer . . 151
- - - Zink 149 u. 152
Nicotin 217, 222, 223, 245, 246, 307 u. f. S.
- Unterschied von Anilin, Brucin, Chinin, Coniin, Emetin, Papaverin, Strychnin, Veratrin 311
Nitrobenzin . . . . . 192 u. f. S.
- Untersch. von Bittermandelöl 194
- in Liqueuren 195
Nitroglycerin . . . . 200 u. 201
Nitroprussidnatrium . . . 372
- gegen Alkaloide 231
Nitrum 177
- cubicum 177
Nobels Sprengöl 200
Nuces vomicae 261

Objecte der Unters., Versendung und Conservirung 1
Oblaten mit Bleifarben 113
- mit kupferhaltigen Farben 124
Oele, ätherische 201
Oleum Cantharidum 346
- martis 158
Opium . . . . . 294, 295 u. 305
- alkaloide 294
Organische Stoffe zu zerstören . 26
Oxalsäure . . . . . 338 u. f. S.
- in Tinte . . . 153 u. 372
- Untersch. von Citronen- u. Weinsäure . . . 339
Oxyakanthin . . . . (Anm.) 275
Oxypikrinsäure 343
Oxymel Aeruginis 123

Palladiumchlorid und -chlorür gegen Alkaloide 232
Papaverin 222, 223, 244, 245, 294, 295, 297 u. f. S.
- Untersch. v. Narkotin, Thebain, Theobromin . . . 303
- Untersch. von Nicotin u. Coniin 311

Seite

Paramenispermin 356
Persico 362
Petroleumäther 192
Pfeffer, spanischer 211
Pharaosehlangen 373
Phenylsäure, -alkohol, -oxydhydrat . . . . . 344 u. 345
Phosphor . . . . . 401 u. f. S.
- antimonsäure als Reagens . 226
- ealcium, -kalium, -natrium 413
- ige Säure 404
- - - als Reagens . . 104
- molybdänsäure als Reagens 225
- paste als Rattengift . . . 412
- rother 414
- säure . . . . . 332 u. f. S.
- - Modif. derselben . . 333
- - Trennung von Eisen 159
- - - - Thonerde 167
- wasserstoff 413
- wolframsäure als Reagens 226
- zündhölzchen . . 121 u. 412
Physostigmin 222 u. 223, 244 u. 245, 292 u. 293
- Untersch. von Atropin, Aconitin, Cinchonin, Chinidin, Hyoscyamin 293
- Untersch. von Morphin . . 300
- - - - Kodein . . 302
- - - Thebain und Papaverin . 303
Picolin 217
Pikrinsäure . . . . . 341—343
- salpetersäure gegen Alkaloide . . . 233
- - Untersch. v. Santonin . 360
Pikrotoxin . . . . . 355 u. 356
- Untersch. v. d. Bitterstoffen der Gentiana, des Hopfens u. der Quassia, von Morphin, Strychnin, Theobromin . . 358 u. 359
- Unterseh. vom Santonin . 360
Pinksalz 84
Piperin (Anm.) 221, 223, 224, 243, 273 u. 274
- Unterseh. von Berberin . 276
Platinehlorid gegen Alkaloide . 231
- metalle 92
Plumbum acetieum neutrale et basicum 113
Populin . . . . . (Anm.) 274
Pottasche 184
Protokolle über geriehtl. ehem. Untersueh. 2
Prüfung der Reagentien . . . 13
Pseudomorphin . . . (Anm.) 294
Pulvis ferri 157

Seite

Purpurin 198
Putrides-Gift . . . . (Anm.) 265

Quantitative Bestimmung von Giften, wo ist sie nöthig? . . . 7
Quassiabitter 356
Quecksilber . . . . . 92 u. f. S.
- amalgame zu Zahnplomben 101
- chlorid . . . . 92 u. 103
- - gegen Alkaloide . 233
- chlorür . . . . 92 u. 103
- dämpfe . . . . 95 u. 96
- jodid und -jodür 93, 97, 395 u. 401
- jodid-Jodkalium gegen Alkaloide 228
- metallisches . . 93 u. 101
- methyl 93
- oxyd . . 92, 101, 102 u. 104
- - salpetersaures . . . 93
- oxydul 102
- - Hahnemanns 93 u. 103
- - salpetersaures 93 u. 104
- präcipitat Hahnemanns . 93
- - weisses . . . 93
- räucherungen 95
- rhodanür . . . 372 u. 373
- sehwefelverbindungen 93 u. 102
- sulfid 102
- Unterseh. v. Arsen, Antimon, Zinn 105
- Untersch. v. Gold . . . 105
- - - Kadmium . 141
- - - Kupfer . . . 133
- - - Silber . . . 109
- - - Wismuth . . 138

Rauschgelb 71
Reagentien, Prüfung derselben 13
Realgar 71
Regeln für gerichtl. chem. Untersuchungen 1
Rhizoma Ari, flüchtige Schärfe derselb. . . . . (Anm.) 355
Rhodanallyl 373
Rhodanammonium 373
- kalium . . . . 372 u 373
- - gegen Alkaloide . 231
Rhoeadin 301
Rhus Toxieodendron, flüchtige Schärfe desselben . . . (Anm.) 355
Rinnmann's Grün 142
Rosein 198
Rubidium 180
Rum 208

Sabadillin . . . . . 289 u. 291
Säuren 323
Saffran 211

Seite
Sal essentiale tartari 335
Salicin . . . . . (Anm.) 273
Salpeter . . . . . 176 u. 177
Salpetersäure . . . . 324 u. f. S.
- als Reagens . . . 15
- - - auf Alkaloide 239
Salpetrige Säure 329
Salzsäure . . . . . 324 u. 325
- als Reagens 15
Sandarach 40
Santonin . . . . 255, 359 u. 360
Saugepfropfen mit Zinkoxyd 142 u. 146
Scammonium 210
Scheidewasser 328
Scherbenkobalt 67
Schierling 307
Schiesspulver 177
Schriftletternmetall 80
Schwefelammonium als Reag. 16
- antimon 3fach u. 5fach 82
- arsen-kalium, -natrium, -calcium 40
- arsen, gelbes 71
- blei 113
- kohlenstoff 204
- quecksilber, schwarzes (Anm.) 103
- säure . . . . 324 u. f. S.
- - als Reagens . . 14
- - - - gegen Alkaloide 235
- wasserstoff . . 383 u. f. S.
- - als Reagens 16
Schweflige Säure 386
Schweinfurter Grün 69
Secale cornutum 322
Seidelbast 355
Seifenstein 183
Seignettesalz 337
Semen Cinae 359
Senföl ätherisches . . . 355 u. 373
Siegellack mit Mennige (Anm.) 95 u. 111
Silber . . . . . 105 u. f. S.
- flecken 107
- glätte 120
- metallisches 110
- oxyd, salpetersaures 105 u. 110
- - salpeters. u. schwefelsaures als Reagens 17
- - Ammoniak, salpetersaures 105
- Untersch. von Arsen, Antimon, Gold, Quecksilber und Zinn 109
- Untersch. v. Kadmium . . 141
- - - Kupfer . . . 133
- - - Wismuth 137 u. 138
Smalte . . . . . 70 u. 149
Soda 184
Solanidin 317
Solanin . . 222, 247, 314 u. f. S.
- Untersch. von Morphin . 316
Solferinoroth 198
Solutio Donavani 95
Spartein . . . 217 u. (Anm.) 312
Specieller Theil 19
Spiritus fumans Libavii 84
- nitri 328
- nitrico u. muriatico aethereus 207
- salis 330
- sulfurico aethereus martiatus 158
Springgurkenextract . . . 211
Stärkemehl, stört es die Strychninprobe? 255
Staphisagrin 307
Steinkohlentheeröl 344
Stibio-kali tartaricum 81
Stibium oxydatum album u. griseum . . . . . 80 u. 81
- sulfuratum rubeum . . 82
Stickoxyd 374
Strass 121
Strontium, Untersch. v. Baryum und Calcium 174
Strychnin 222, 245, 246, 248 u. f. S.
- Untersch. v. Anilin . . . 197
- - - Atropin (Hyoscyamin) . . 284
- - - Berberin . . 276
- - - Brucin . . . 262
- - - Chinin, Chinidin, Cinchonin 270
- - - Curarin . . . 257
- - - Emetin . . . 277
- - - Methyl- und Aethylstrychnin 255
- Untersch. v. Morphin . . 299
- - - Nicotin und Coniin 311
Strychnosalkaloide 248
Styphninsäure 343
Sublimat 92
Sulfur auratum Antimonii . . . 82
- stibiatum aurantiacum . . 82
Superrevision 3

Tabak 307
Tartarus ammoniatus 337
- boraxatus 337
- depuratus . . 335 u. 336
- emeticus seu stibiatus 81
- ferratus 158
- natronatus 337
- tartarisatus 337
Thallium 180

Seite

Thebain 222, 244, 245, 271, 297 u. f. S.
- Unterschied v. Aconitin, Atropin, Chinidin, Chinin, Cinchonin, Hyoscyamin, Kodein, Morphin, Physostigmin 303
Thee, grüner 124
Theobromin 223, 244, 245, 271 u. 272
- Untersch. von Berberin 276
- - - Morphin 299
Thierkohle . . . . . (Anm.) 251
Thonerde 166
- essigsaure . . 166 u. 170
- hydrat . . . 166 u. 167
- kali, schwefelsaures . 170
- schwefelsaure . . . 166
- Trennung von Eisen . 159, 167 u. 169
- - - Phosphorsäure . 169
Tinctura Cantharidum . 346 u. 354
- ferri chlorati 158
- jodi 395
- kalina 183
- martis Klaprothii . . . 158
- tonico nervina Best. . . 158
Tinte . . . . . 103 u. 153
- blaue 372
- grüne 123
- sympathetische 149
Titan 92
Traubensäure 337
Trimethylamin im Mutterkorn 322
Trinitrocarbolsäure 341
Trinitrophenylsäure 341

Uebermangansäure . 159 u. 161
Unguentum Cantharidum . . . 346
- Cerussae 121
- Hydrargyri cinereum u. citrinum 93
- stibiatum 83
Unterphosphorigsaure Salze 412
Untersalpetersäure 374
Upas 248
Uranverbindungen 165
Urari 263

Vanadin 92
Veratrin 222, 244, 245, 289 u. f. S.
- Untersch. v. Brucin, Chinin, Strychnin 291
- Untersch. v. Colchicin . . 314
- - - Emetin 277 u. 291
- - - Morphin . . 299
- - - Nicotin u. Coniin 311

Seite

Verfahren, die einzelnen Gifte abzuscheiden 25
Versilberung, galvanische . . 105
Verzinnte Geräthe 88
Vinum stibiatum 83
Violin u. Violet de Parme . . . 198
Viride aeris 123
Vitriol, grüner 159
- öl 326
- weisser 141
Vitrum Antimonii 81
Vorbereitung d. Untersuchungsobjectes 8
Vorproben . . . . . 19 u. 20

Wachskerzen mit Mennige . . 111
- - Zinnober . . 95
Wasser 13
- von Zinkdächern . . . 142
- schierling . . . (Anm.) 307
Wein, Bleizucker haltend . . . 113
- geist . . . . 204, 206 u. f. S.
- - verfälscht mit Holzgeist 207
- säure . . 255, 335, 336 u. 339
- - als Reagens 18
- stein 335
- - säure siehe Weinsäure . —
Weiss, kremnitzer 121
Wienerroth 40
Wismuth . . . . . 135 u. f. S.
- basisches Chlorid . . . 135
- oxyd, basisch-salpetersaures und kohlensaures . 135
- präparate arsenhaltig . . 138
- Untersch. von Arsen, Antimon, Gold, Kupfer, Quecksilber, Zinn 138
- Untersch. von Kadmium . 141
Wolfram 92

Xanthopikrit . . . . (Anm.) 275

Zaffer 149
Zahnkitt aus Zinkoxychlorid . . 142
- plomben . . . . . 101 u. 139
Zapfenlagermetall 80
Zincum aceticum, chloratum seu muriaticum, cyanatum, ferrocyanatum, oxydatum, valerianicum 142, 147 resp. auch 361, 366, 368 u. 370
- sulfuricum . . 141 u. 147
- zooticum 372
Zink . . . . . 141 u. f. S.
- als Reagens 18
- blech zum Dachdecken . . 142
- blumen 142
- chlorid . . . . . 142 u. 146

Seite
Zink im käufl. Zinn 88
- jodid . . . . . 147 u. 401
- legierungen 142
- metallisches . . . . 142 u. 147
- oxychlorid . . . . 142 u. 147
- oxyd . . . . . 142 u. 147
- - bas. kohlensaures, baldriansaures, essigsaures, schwefelsaures 141, 142 u. 147
- Untersch. von Chrom . . . 163
- - - Kobalt u. Nickel 150 u. 151
- - - Thonerde . . 167
- weiss . . . . 121, 142 u. 147
Zinn . . . . . 83 u. f. S.
- bleihaltig . . . . . 84 u. 87

Seite
Zinnchlorid 84
- chlorür 88
- geräthe 88
- oxydul-Natron 84
- salz 88
- sulfid 84
- Untersch. von Antimon 85, 79 u. 87
- - - Arsen . . . 85
- - - Kadmium . . 141
- - - Quecksilber . 105
- - - Silber . . . 109
- - - Wismuth . . 138
Zinnober 102
Zwetschenwasser 362

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Berichtigungen.

Seite 1 Zeile 14 von unten ist vor „medicamentöse Stoffe“ einzuschalten „endlich auch“.
- 24 - 7 von oben ist statt „übribens“ — „übrigens“ zu lesen,
- 25 - 12 von oben statt „Itensivität“ — „Intensität“.
- 36 - 10 von oben ist hinter „krystallinisch“ ein Komma zu setzen, ebenso Seite 37 Zeile 9 von oben hinter „Lösung“ u. „Eisenoxyd“.
- 37 - 14 von unten ist hinter „Ammoniakflüssigkeit“ statt des Komma „und“ zu setzen.
- 40 - 8 und 10 von unten, ebenso Seite 41 Zeile 8 von oben, Seite 42 Zeile 10 von oben und Seite 74 Zeile 14 von unten ist statt „Resorbtion“ — „Resorption“ zu lesen.
- 49 - 22 von oben ist statt „wiederstehen“ — „widerstehen“ zu lesen.
- 64 - 9 von oben fehlt hinter „sollen“ ein Komma,
- 70 - 19 von oben hinter „und“ — „meist auch“.
- 89 - 2 von unten ist statt „gewissen“ — „gewisser“ zu lesen,
- 98 - 4 von oben, ferner Seite 101, Zeile 16 von oben und 3 von unten, und Seite 384 an mehreren Stellen „Kadmium“ statt „Cadmium“.
- 115 - 8 von unten ist vor „sowie“ einzuschalten „in saurem weinsaurem Ammoniak“.
- 123 - 8 von nnten ist statt „basische“ — „basisch“ zu lesen,
- 135 - 4 von oben statt „Erhitzen“ — „Fällung“,
- 142 - 10 von unten statt „der“ — „die“,
- 169 - 14 von oben statt „20“ — „3—5“.
- 174 - 17 von unten ist vor „chromsaures“ — „saures“ einzuschalten.
- 206 - 18 von unten ist statt „xanthin-“ — „xanthogen-“ zu lesen,
- 208 - 7 von oben statt „Lerchenschwamm“ — „Lärchenschwamm“.
- 211 - 13 von unten sollte statt der Parenthese ein Semicolon stehen.
- 225 - 17 von unten ist in der Mitte „Atropin“ zu streichen.
- 226 - 24 von oben ist vor „über“ einzuschalten „nicht“, und ebendort Zeile 25 von oben statt „kann“ — „könnte“ zu lesen.
- 241 - 8 von oben fehlt nach „würde“ — „nach Kubly warmes“.
- 253 - 10 von oben ist statt „seins“ — „seines“ zu lesen, ebendort Zeile 16 von oben statt „Laemns“ — „Lackmus“.
- 261 - 12 von oben statt „nur,“ — „, nur“ und
- 267 - 9 von unten statt „Es“ — „Er“.
- 282 - 4 von oben ist statt „Atropium“ — „Atropinum“ zu lesen.
- 287 - 4 von oben fehlt hinter „Wege“ ein Komma.
- 293 - 4 von unten ist statt „Extraction“ — „Digestion“ zu lesen,
- 295 - 22 von oben statt „Kanzmann“ — „Kauzmann“,
- 321 - 4 von oben statt „amorphe Digitalin“ — „amorphe Digitalein“,
- 322 - 15 von oben statt „Ecgonin“ — „Ecbolin“.
- 332 - 18 von oben ist „unbenutzt“ zu streichen.
- 346 - 6 von unten ist statt „käufliche“ — „käuflichen“ zu lesen,
- 392. - 17 von oben statt „den Harnstoff“ — „die Harnsäure“.

Druck der Hofbuchdruckerei (H. A. Pierer) in Altenburg.